E1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Referálva
1987 NOV 10

Iulie 1987
vol. 38 pag. 553—648
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (7) 553—648 (1987)

7

NEFERAL

Întreprinderea metalurgică NEFERAL

Produce și livrează:

- Aliaje de cupru-staniu-bronz cu staniu (blocuri)
- Aliaje de cupru-aluminiu (blocuri)
- Aliaje cupru-zinc (alame) turnate în blocuri
- Aliaje de zinc pentru turnare sub presiune (blocuri)
- Aliaje de lipit pe bază de staniu și plumb
- Aliaje de lipit în formă de sîrmă și tubulare cu decapant
- Aliaje de plumb cu stibiu (blocuri)
- Aliaje tipografice (blocuri)
- Aliaje de aluminiu turnate în blocuri
- Aliaje antifricțiune pe bază de staniu, plumb (blocuri)
- Amestecuri de pulberi de carburi dure omogenizate liate cu cauciuc „gata de presare".

Centrala industrială de metale neferoase și rare București

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iulie 1987
vol. 38, pag. 553 — 648
Chem. Abs.:
RCBUAU 38(7) 553 — 648 (1987)

7

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

V. V. JINESCU
Randamentul şi gradul de ireversibilitate a energiei 557

I. M. SAVA şi Ş. CURCĂNEANU
Evaluarea riscului în condiţii de imprecizie la realizarea unei tehnologii chimice 563

R. VÎLCU şi A. IONESCU
Studiul critic al unor ecuaţii utilizate în calculul echilibrului lichid-vapori 566

F. CORNEA, O. MAIOR, I. BACIU şi NABIL HUSSEIN EL SAYED
Sinteza şi caracterizarea unor noi derivaţi ai (+)— şi (—)— carvonei 570

D. RADU şi A. VOLCEANOV
Stabilirea gradului de hibridizare a orbitalilor hibridizaţi asimetric. Aplicaţii în chimia silicaţilor şi compuşilor oxidici 574

I. JITARU, C. GURAN, M. BICHER, M. DINCULESCU şi O. MICU
Săruri de crom (III) obţinute prin valorificarea unor soluţii reziduale din industria acidului acetic. I. Sulfatul de crom (III) violet 578

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Transferul de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică. II. Influenţa sensului transferului de masă 585

C. STRĂTULĂ şi I. CHEŢA
Calculul temperaturii minime la detenta gazelor lichefiate 590

R. GIURCĂ, R. MIHAIL, S. STRAJA, S. NICULESCU, E. BAY, M. ARSENE, E. GHERGHEAŢĂ şi A. STIHI
Obţinerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană. IV. Optimizarea mediului de cultură prin modelare matematică 598

P. VASILESCU, M. STOICA, A. COSĂVEANU şi A. CERNENCO
Influenţa debitului de alimentare asupra caracteristicilor curgerii într-un reactor cu recirculare 601

I. LUPUŢIU
Unele precizări privind proiectarea recipientelor sub presiune 604

A. PAVEL şi A. CONSTANTIN
Calculul coşului tronconic al reactoarelor din instalaţiile de hidrotratare a uleiurilor 607

G. POPA şi L. C. POPA
Determinarea spectrometrică a solasodinei din *Herba Sola-num laciniatum Ait.* folosind reactivul Roşu de Alizarină S 611

D. BÎLBĂ, I. SÂRGHIE şi C. SIMION
Determinarea titrimetrică a siliciului din site moleculare 614

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU şi E. ROMAN
Efectul inhibitor al unor ioduri de N—alchilpiridiniu asupra coroziunii oţelului carbon în soluţie de H_2SO_4 1N 617

M. COROBEA
Chimia şi tehnologia chimică — elemente fundamentale de impuls în economia mondială 620

Biotehnologie 637 • Brevete 562, 569, 577, 589, 597, 603, 616 • Cronică 556 • Documentare 639 • Noutăţi pe meridiane 628 Recenzii 584

COPERTA: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea.

CONTENTS

V. V. JINESCU
Efficiency and Irreversibility Degree of the Energy 557

I. SAVA, S. CURCĂNEANU
Problems of Hazard Evaluation under Inaccurate Conditions in the Design of a Chemical Technology 563

R. VÎLCU, A. IONESCU
Critical Study of Equations Used in the Calculation of Liquid-Vapour Equilibrium 566

F. CORNEA, O. MAIOR, I. BACIU, NABIL HUSSEIN EL SAYED
Synthesis and Characterization of Some New Derivatives of (+)— and (—)— Carvone 570

D. RADU, A. VOLCEANOV
Evaluation of the Hybridization Degree of Non-equivalent Hybrid Orbitals. Applications in the Chemistry of Silicates and Oxidic Compounds 574

I. JITARU, C. GURAN, M. BICHER, M. DINCULESCU, O. MICU
Chromium Salts (III) Obtained by Turning to Good Account of Some Residual Liquors from Acetic Acid Manufacturing. I. Violet Chromium Sulphate (III) 578

O. FLOAREA, M. MIHAI
Considerations on Mass Transfer from a Viscous Flow Liquid to a Spherical Droplet. II. Influence of the Mass Transfer Direction 585

C. STRĂTULĂ, I. CHEȚA
Calculation of Temperature at Liquified Gas Expansion 590

R. GIURCĂ, R. MIHAIL, S. STRAJA, S. NICULESCU E. BAY, M. ARSENE, E. GHERGHEAȚĂ, A. STIHI
Obtaining of Some Preparations with Catalasic Activity of Microbian Origin. IV. Optimizing of the Culture Medium by Mathematical Modelling 598

P. VASILESCU, M. STOICA, A. COSĂVEANU, A. CERNENCO
Influence of the Flow-Rate on the Flow Characteristics in a Recycling Reactor 601

I. LUPUȚIU
Specifications of Pressure Vessels Design 604

A. PAVEL, A. CONSTANTIN
Calculation of the Taper Funnel of Reactors in the Oil Hydrating Plants 607

G. POPA, L. C. POPA
Spectrometric Determining of Solosodine in *Herba Solanum laciniatum Ait.*, Using Alizarine S Red Reactant 611

D. BÎLBĂ, I. SÂRGHIE, C. SIMION
Titrimetric Determining of Silica from Molecular Sieves 614

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU, E. ROMAN
Inhibiting Effect of N-alkyl-pyridinium Iodide on Carbon Steel Corrosion in 1N Sulphuric Acid Solution 617

M. COROBEA
Chemistry and Chemical Technology, Basic Elements in the Development of World Economy 620

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: The Chemical Plant Rîmnicu-Vîlcea

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. ЖИНЕСКУ
Выход и степень необратимости энергии 557

И, М. САВА, С. КУРКЭРЕАНУ
Разработка опасности в условиях неточности в реализовании химической технологии 563

Р. ВЫЛЬКУ, А. ИОНЕСКУ
Критическое рассмотрение некоторых уравнений, использующихся при расчете равновесия жидкость-пар 566

Ф. КОРНЯ, О. МАЙОР, И. БАЧУ, НАБИЛЬ ХУССЕИН эль САЕД
Синтез и характеристика некоторых новых производных (+)— и (—)-карвона 570

Д. РАДУ, А. ВОЛЬЧАНОВ
Определение степени гибридизации асимметрических гибридизованных орбителей. Приложение в химии силикатов и окисьных соединений 574

Щ. ЖИТАРУ, К. ГУРАН, М. БИХЕР, М. ДИНКУЛЕСКУ, О. МИКУ
Соли хрома (III), полученные утилизацией сточных растворов производства уксусной кислоты. I. Фиолетовый сульфат хрома (III) 578

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Соображения о массопередаче от вязкотекущей жидкости к сферической капле. II. Влияние направления массопередачи 585

К. СТРЭТУЛЭ, И. КЕЦА
Расчет температуры при расширении сжиженных газов 590

Р. ДЖУРКЭ, Р. МИХАИЛ, С. СТРАЖА, С. НИКУЛЕСКУ, Е. БАИ, М. АРСЕНЕ, Е. ГЕРГЯЦЭ, А. СТИХИ
Получение некоторых препаратов с каталазной активностью микробного происхождения. IV. Оптимизация питательной среды математическим моделированием 598

П. ВАСИЛЕСКУ, М. СТОЙКА, А. КОСЭВЯНУ, А. ЧЕРНЕНКО
Влияние величины подачи на характеристики течения в реакторе с рециркуляцией 601

Ш. ЛУПУЦИУ
Некоторые уточнения по проектированию сосудов под давлением 604

А. ПАВЕЛ, А. КОНСТАНТИН
Расчет трубы в форме усеченного конуса реакторов на установках гидрообработки масел 607

Г. ПОПА, Л. К. ПОПА
Спектрофотометрическое определение солосодина в *Herba Solanum laciniatum Ait*, применяя реактив ализарин красный S 611

Д. БЫЛБЭ, И. СЫРГИЕ, К. СИМИОН
Титриметрическое определение кремния в молекулярных ситах 614

О. РАДОВИЧ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, Е. РОМАН
Ингибирующий эффект некоторых иодидов N-алкилпиридиния на коррозию углеродистой стали в среде серной кислоты 1н 617

М. КОРОБЯ
Химия и химическая технология — основные элементы импульса в мировом хозяйстве 620

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Химический Комбинат Рымнику-Вылчеа

INHALT

V. V. JINESCU
Die Leistung und der Irreversibilitätsgrad der Energie 557

I. SAVA, S. CURCĂREANU
Bewertung von Risiko in den Impräzisionsbedingungen bei der Herstellung einer chemischen Technologie 563

R. VÎLCU, A. IONESCU
Kritisches Studium einiger Gleichungen angewendet bei der Rechnung des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts 566

F. CORNEA, O. MAIOR, I. BACIU, NABIL HUSSEIN EL SAYED
Synthese und Charakterisierung einiger neuer Derivate von (+) und (—) Karvon 570

D. RADU, A. VOLCEANOV
Festlegung des Hybridisierungsgrades der asymetrisch hybridisierten Orbitale. Anwendungen in der Chemie der Silikate und der oxidhaltigen Verbindungen 574

I. JITARU, C. GURAN, M. BICHER, M. DINCULESCU, O. MICU
Durch Verwertung einiger Ablösungen von der Essigsäureindustrie gewonnene Chrom (III)-Salze. Das violette Chrom (III)-sulfat 578

O. FLOREA, M. MIHAI
Betrachtungen des Massenübergangs von einer Flüssigkeit in viskoser Strömung zu einem sphärischen Tropfen. II. Einfluss der Richtung des Massenübergangs 585

R. STRĂTULĂ, I. CHEȚA
Berechnung der Temperatur bei der Expansion der flüssigen Gase 590

C. GIURCĂ, R. MIHAIL, S. STRAJA, S. NICULESCU E. BAY, M. ARSENE, E. GHERGHEAȚĂ, A. STIHI
Herstellung von Präparaten mit katalasischer Wirkung von mikrobieller Herkunft. IV. Optimierung des Kulturmediums durch mathematische Modellierung 598

P. VASILESCU, M. STOICA, A. COSĂVEANU, A. CERNENCO
Einfluss des Zufuhrdurchsatzes auf die Charakteristik der Strömung in einem Rückflussreaktor 601

I. LUPUȚIU
Einige Präzisierungen über den Entwurf der Druckbehälter 604

A. PAVEL, A. CONSTANTIN
Berechnung des Kegelstumpfhorns der Reaktoren aus den Anlagen für die Hydrobehandlung der Öle 607

G. POPA, L. C. POPA
Spektrometrische Bestimmung des Solosodins aus *Herba solanum laciniatum Ait* unter Verwendung des roten Alizarin-S-Reaktivs 611

D. BÎLBĂ, I. SÂRGHIE, C. SIMION
Titrationsbestimmung des Siliziums aus den Molekularsieben 614

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU, E. ROMAN
Die hemmende Wirkung einiger N-Alkyl-pyridiniumjodide auf die Korrosion des Carbon-Stahls in einer IN-Schwefelsäurelösung 617

M. COROBEA
Chemie und chemische Technologie, Grundelemente für den Schwung der Weltwirtschaft 620

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C P. 12—202, România
Titelbild: Das Chemische Kombinat Rîmnicu-Vîlcea.

SOMMAIRE

V. V. JINESCU
Rendement et degré d'irréversibilité de l'énergie 557

I. SAVA, S. CURCĂREANU
Evaluation du risque en conditions d'imprécision à la réalisation d'une technologie chimique 563

R. VÎLCU, A. IONESCU
Etude critique de quelques équations utilisées au calcul de l'équilibre liquide-vapeurs 566

F. CORNEA, O. MAIOR, I. BACIU, NABIL HUSSEIN EL SAYED
Synthèse et caractérisation de quelques nouveaux dérivés de la (+)- et (—)-carvone 570

D. RADU, A. VOLCEANOV
Etablissement du degré de hybridation des orbitales hydridisées asymétriquement. Applications dans la chimie des silicates et des composés oxydiques 574

I. JITARU, C. GURAN, M. BICHER, M. DINCULESCU, O. MICU
Sels de chrome (III) obtenus par la valorisation de quelques solutions résiduaires de l'industrie de l'acide acétique. I. Sulfate de chrome (III) violet 578

O. FLOAREA, M. MIHAI
Considération sur le transfert de masse d'un liquide en écoulement visqueux à une goutte sphérique. II. Influence du sens du transfert de masse 585

C. STRĂTULĂ, I. CHEȚA
Calcul de la température à la détente des gas liquéfiés 590

R. GIURCĂ, R. MIHAIL, S. STRAJA, S. NICULESCU E. BAY, M. ARSENE, E. GHERGHEAȚĂ, A. STIHI
Obtention de quelques préparations à activité catalasyque d'origine microbienne. IV. Optimisation du milieu de culture par modelage mathématique 598

P. VASILESCU, M. STOICA, A. COSĂVEANU, A. CERNENCO
Influence du débit d'alimentation sur les caractéristiques de l'écoulement dans un réacteur à récirculation 601

I. LUPUȚIU
Quelques précisions concernant la projection des récipients sous pression 604

A. PAVEL, A. CONSTANTIN
Calcul du panier qui a la forme d'un tronc de cône des réacteurs des installations de hydrotratation des huiles 607

G. POPA, L. C. POPA
Détermination spectrométrique de la solosodine de *Herba solanum laciniatum Ait* en employant le réactif Rouge d'Alizarine 611

D. BÎLBĂ, I. SÂRGHIE, C. SIMION
Détermination titrimétrique des tamis moléculaires 614

O. RADOVICI, E. BĂRBULESCU, E. ROMAN
Effet inhibiteur de quelques iodures de N-alkyl-pyridine sur la corrosion de l'acier carbone en solution IN H_2SO_4 617

M. COROBEA
Chimie et technologie chimique, éléments fondamentaux d'impulsion dans l'économie mondiale 620

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Le Combinat chimique Rîmnicu-Vîlcea.

cronică

„Cercetarea în sprijinul modernizării producției"

În zilele de 12 și 13 iunie 1987 a avut loc simpozionul cu tema „Cercetarea în sprijinul modernizării producției" prilejuit de cea de-a XXV-a aniversare a înființării Combinatului Petrochimic — Brazi. Simpozionul a fost organizat de către Combinatul Petrochimic Brazi și secția de cercetare ICECHIM-Brazi, cu sprijinul Comitetului Județean de Partid și a Comitetului Județean al Sindicatelor Prahova.

Prin tematica abordată „Cercetarea în sprijinul modernizării producției" lucrările simpozionului au prilejuit un larg schimb de experiență între specialiștii din cercetare, proiectare, învățămîntul superior și producție din domeniul petrochimiei și domenii adiacente.

La lucrările simpozionului, în plen, s-au prezentat patru referate:

1. Preocupări actuale privind creșterea eficienței industriei petrochimice, prof. dr. ing. I. Ghejan, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.
2. Cataliza omogenă și petrochimia, prof. dr. ing. A. T. Balaban, Institutul Politehnic — București.
3. Acțiunea distructivă a coroziunii fisurante în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice, prof. dr. ing. A. Pavel, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.
4. Contribuții ale secției de cercetare ICECHIM — Brazi la modernizarea și dezvoltarea instalațiilor petrochimice ale Combinatului Petrochimic — Brazi, dr. ing. C. Andrei, ICECHIM, Secția Brazi.

Primul referat a expus o serie de probleme și preocupări cu care se confruntă pe plan mondial petrochimia și a scos în evidență și căile de urmat în scopul măririi eficienței activității economice în cadrul industriei petrochimice.

Participanții interesați în probleme de cataliză au avut ocazia să se informeze asupra unor puncte de vedere legate de tendința accentuată tot mai mult în ultima vreme, de realizarea unor tehnologii în care reacțiile catalitice eterogene să fie înlocuite cu reacții catalitice în fază omogenă. S-a scos în evidență una din căile de mare eficiență privind modernizarea tehnologiilor petrochimice — cataliza omogenă.

De un deosebit interes s-a bucurat referatul privind coroziunea fisurantă, care a expus atît bazele teoretice ale problemei, cît și modul de depistare și de combatere a ei.

S-a insistat asupra pericolelor deosebit de grave cauzate de coroziunea fisurantă și a importanței care trebuie acordată calității materialelor, proiectării, tehnologiei de realizare a utilajului și exploatării acestuia sub sarcină.

Referatul prezentat de către dr. ing. C. Andrei a făcut cunoscute preocupările și realizările secției de cercetare — ICECHIM — Brazi în direcții de bază, ca: elaborare de noi tehnologii, perfecționarea și modernizarea tehnologiilor existente, reducerea consumurilor specifice, ridicarea calității produselor, diversificarea producției și activitatea de microproducție.

În continuarea simpozionului au fost prezentate 123 de lucrări în patru secțiuni poster:

I. Sinteză, modificare, caracterizare polimer (37 lucrări)
II. Petrochimie și chimie organică (40 lucrări)
III. Cataliză (21 lucrări)
IV. Coroziune, analize, eficiență economică (25 lucrări)

Lucrările prezentate în cadrul *secțiunii I* au evidențiat interesul acordat de colectivele de cercetători sintezei de noi polimeri sau polimeri modificați cu caracteristici speciale, obținerii de noi sisteme catalitice de polimerizare precum și sintezei de noi aditivi utilizați în prelucrarea polimerilor.

S-au remarcat lucrări de înaltă ținută științifică privind sinteza elastomerilor epiclorhidrinei, a rășinilor alifatice și aliciclice din fracțiunea C_5 de piroliză, a cauciucului *cis*-1,4-poliizoprenic modificat, precum și polimerizarea ciclopentenei în sisteme catalitice pe bază de WCl_6, lucrări elaborate sub îndrumarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu. Un loc important l-au ocupat preocupările privind polietilena de densitate joasă și polietilena liniară de densitate joasă sub aspectul fabricărilor în prezența unor inițiatori de polimerizare indigeni, sau în prezență de noi catalizatori, a utilizării de noi agenți de antiblocare, antistatizare, alunecare și realizării de compounduri reticulate și ignifugate. Un mare număr de lucrări au urmărit elucidarea aspectelor cinetice ale polimerizării etilenei la presiune înaltă și joasă, precum și elucidarea mecanismelor de degradare și stabilizare termo și fotooxidativă a polietilenei de densitate joasă și copolimerilor etilenă-vinilacetat. Într-o serie de lucrări cu aplicabilitate practică au fost prezentate aspecte legate de fabricarea și utilizarea polipropilenei.

Lucrările privind metodele fizico-chimice de caracterizare și testare a polimerilor, cît și posibilitățile lor de utilizare au constituit, de asemenea, numeroase preocupări.

Lucrările prezentate în *secțiunea a II-a* au pus în evidență imaginea complexă a preocupărilor actuale ale cercetătorilor, legate de elaborarea de noi procese tehnologice, de valorificarea superioară a materiilor prime, îmbunătățirea calității și diversificarea gamei produselor sintetizate. O atenție deosebită s-a acordat sintezelor de compuși ca: polietilenglicol pentru medicamente derivați etoxi-propoxilați, produse intermediare pentru industria coloranților, agenți de flotație etc. Au fost prezentate lucrări care au avut ca scop elaborarea de tehnologii cu flexibilitate ridicată, variantele de proces fiind realizate pe aceeași instalație prin modificarea selectivității catalizatorilor.

Lucrările prezentate în cadrul *secțiunii a III-a* au înfățișat diferite aspecte legate de procesele catalitice și de catalizatorii folosiți în industria petrochimică. Una dintre preocupările majore a fost perfecționarea catalizatorilor existenți în scopul reducerii consumurilor specifice și energetice. În același timp, în paralel cu obținerea de catalizatori cu performanțe îmbunătățite s-a constatat o preocupare constantă de înlocuire a unor componente din import cu substanțele fabricate în țară. Se menționează cercetările legate de recuperarea din catalizatorii uzați a unor componente valoroase, în scopul reutilizării lor. O serie de lucrări au abordat problema depunerilor de cocs pe catalizatori, cu implicații asupra structurii lor. Prepararea de catalizatori prin precipitare sau coprecipitare a adus în dezbatere aspecte importante legate de precursorii ce apar și a căror structură influențează puternic proprietățile catalizatorului obținut.

A fost prezentată o metodă generală de calcul pentru alegerea parametrilor de lucru în cazul procesului de impregnare la prepararea catalizatorilor. Se constată că în cazul preparării și comportării catalizatorilor în condiții de reacție au fost folosite cele mai moderne metode de investigare, ca: difracție de raze X, spectroscopie Mössbauer, RES, I.R. și spectroscopie de reflexie în U.V. și vizibil.

Lucrările de coroziune incluse în *secțiunea a IV-a* au tratat probleme legate de natura agenților corosivi, apariția unor forme specifice de coroziune (pitting, granulară, fisurantă, blistering etc) și combatarea fenomenelor de coroziune la instalațiile din rafinării și petrochimie. S-a pus accent pe cercetarea unor materiale rezistente la coroziune, utilizarea inhibitorilor de coroziune, antifouling și biacizi, protecția anticorosivă prin piritizare și email vitros, dezincrustarea chimică și pasivarea utilajelor. De asemenea, s-au prezentat clase de inhibitori de coroziune pe bază de amine naftenice, săruri cuaternare de amoniu, săruri terțiare de sulfoniu, halogenuri de S-alchiltiouroniu și de hidroxisulfoxizi cu utilizări în sistemele de răcire cu apă recirculată și în băile de decapare acidă.

Un alt grup de lucrări a avut ca preocupări elaborarea și perfecționarea unor metode de analiză spectrale și cromatografice (analiza peroxizilor cetonici, a rășinilor fenolice, a acidului benzoic din diacetonalcool, a metanolului și metil-*terț*butil eterului din benzine, a acizilor mono - și dicarboxilici ai benzenului etc.). De asemenea, au fost prezentate lucrări cu caracter tehnico-economic în legătură cu conversia metanolului la hidrocarburi, organizarea producției și reducerea consumurilor energetice.

Din programul simpozionului a rezultat marea diversitate de preocupări ale cercetătorilor privind acțiunea de modernizare și perfecționare a producției.

C. ANDREI

VALERIU V. JINESCU

Randamentul și gradul de ireversibilitate a energiei

C.Z.: 620.9

Se analizează randamentul unui ansamblu format dintr-o sursă de energie și o incintă în care are loc un proces oarecare. În continuare, se dezvoltă problema randamentului procesului în corelație cu conceptul de grad de ireversibilitate a procesului. Pentru un proces termodinamic se arată că este necesar a se recurge la randamentul energiei utilizabile *în condiții de mediu, date. Conceptul de grad de ireversibilitate a procesului arată calitativ, dar și cantitativ cît din energia schimbată cu sursa de energie se transformă ireversibil. Deoarece acest concept este mai bogat în conținut decît conceptul de entropie se propune utilizarea lui în locul conceptului de entropie. Conceptul de grad de neutilizare (ireversibilitate) a energiei primită de la sursa caldă, arată rezerva, în zona sursei reci, pentru îmbunătățirea randamentului procesului.*

The paper analyses the efficiency of a system made of an energy source and a closed space in which a certain process takes place. The process efficiency is related to the irreversibility degree of the process. For a thermodynamic process, the efficiency of the energy usable under certain environmental conditions is defined. The irreversibility degree of the process shows qualitatively as well as quantitatively how much of the energy exchanged with the energy source is irreversibly transformed. We propose the use of the irreversibility concept instead of the entropy concept, the former being more revealing. The irreversibility degree of the energy received from a hot source shows the reserve in the cold source area for the improvement of the process efficiency.

Анализируется выход ансамбля, созданного из источника энергии и пространства в котором имеет место некоторый процесс. В дальнейшем, развивается проблема выхода процесса в соотношении с понятием степени необратимости процесса. Для термодинамического процесса показывается, что необходимо обращаться к выходу энергии, используемой в условиях среды. Понятие степени необратимости процесса показывает качественно но и количественно сколько энергии замененной с источником изменяется необратимо. Потому что это понятие богаче в содержании чем понятия энтропии предлагается использование его вместо концепта энтропии. Понятие степени неиспользования (необратимости) энергии, полученной от теплого источника показывает запас в зоне холодного источника, для улучшения выхода процесса.

Principiul conservării și transformării energiei enunțat în formulare cauzală [1]* permite să se renunțe la principiul al doilea al termodinamicii și implicit la conceptul de entropie.

Expresia matematică a principiului conservării și transformării energiei în formulare cauzală este:

$$E_a = E_{e,r} + E_{e,ir} \qquad (1)$$

în care E_a este energia de acțiune (energia cauză) sau energia care se transferă unui corp material în cursul unei interacțiuni; $E_{e,r}$ — energia efect reversibilă (energie care ar putea fi utilizată ca energie de acțiune în alte interacțiuni); $E_{e,ir}$ — energie efect ireversibilă (de exemplu energie disipată sub formă de căldură de frecare, de reacție). Conform acestui principiu cantitatea totală de energie se conservă, în schimb *formele de energie se transformă;* întotdeauna o parte din energia de acțiune se regăsește sub formă de căldură, respectiv, $E_{e,ir} \neq 0$.

În relația (1) ca și în toate considerațiile care urmează, prin termenul energie se înțelege de fapt energie specifică, astfel încît energia se va exprima în J/kg.

În cele ce urmează se analizează randamentul și gradul de ireversibilitate a proceselor termodinamice, pe baza expresiei (1) a principiului conservării și transformării energiei. Se arată că o asemenea analiză cantitativă se poate efectua și fără a apela la conceptul de entropie, ceea ce pune sub semnul întrebării necesitatea menținerii în continuare a conceptului de entropie. Aceasta, cu atît mai mult cu cît

* A se vedea erata de la p. 562

Conf. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Mecanică.

variația entropiei este proporțională cu căldura de frecare sau de reacție eliberată ireversibil, Q_f, în decursul oricărui proces fizic sau fizico-chimic, respectiv [1]:

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_f}{T_2}, \tag{2}$$

unde T_2 este temperatura sursei reci.

1. Randamentul

Se consideră ansamblul format din sursa S, care furnizează *forma de energie necesară*, E_n, și sistemul în care se desfășoară un proces, P, (fizic, chimic, biologic etc. . .) determinat de energia de acțiune, E_a.

Sursa de energie transformă o formă de energie E_i (energia de intrare în sursă) într-o altă formă sau într-un alt tip de energie, E_n, necesară. *Scopul* sursei de energie este o transformare precizată de energie, ($E_i \rightarrow E_n$), care se produce cu randamentul η_s:

$$\eta_s = \frac{E_n}{E_i}. \tag{3}$$

denumit randamentul sursei de energie (fig. 1).

Cîteva exemple: un motor electric transformă energia electrică (E_i) în energie mecanică (E_n) la

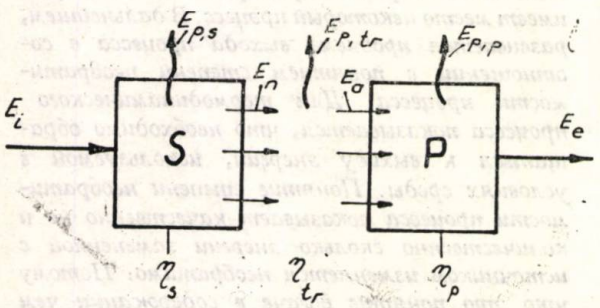


Fig. 1. Conservarea și transformarea energiei în ansamblul sursă (S) — proces (P).

arborele motorului; într-un motor termic se transformă energia eliberată prin arderea combustibilului (E_i) în energie mecanică (E_n); un generator de curent electric transformă energia mecanică (E_i) de antrenare a rotorului generatorului (provenită, de exemplu, de la o turbină hidraulică sau cu abur) în energie electrică (E_n); o turbină hidraulică transformă energia potențială a unei căderi de apă (E_i) în energie cinetică de rotație (E_n) la arborele turbinei; o turbină cu gaze sau cu abur transformă energia termică conținută de agentul motor (E_i) în energie cinetică (E_n) la arborele turbinei; un cazan de aburi transformă energia eliberată prin ardere (E_i) în energie termică a aburului rezultat (E_n) etc.

Randamentul η_s depinde de tipul sursei de energie și de gradul de perfecționare a acesteia.

În interiorul sursei, o anumită cantitate de energie, $E_{p,s}$, se transformă în căldură și eventual, în alte forme de energie, decît energia — scop, E_n. Energia $E_{p,s}$ este energie pierdută (pentru scopul propus) în sursă. Prin urmare, se poate scrie că:

$$\begin{aligned} E_i &= E_n + E_{p,s} \\ \eta_s &= 1 - \frac{E_{p,s}}{E_i}. \end{aligned} \tag{4}$$

Deci, în sursă energia totală *se conservă*, în schimb numai *o parte* din energie *se transformă* în forma de energie necesară, E_n.

La transferarea energiei E_n, în sistemul P în care se desfășoară procesul urmărit, o parte a energiei ($E_{p,tr}$) se pierde (prin frecare, prin radiație, prin conducție etc.,) astfel încît diferența:

$$E_a = E_n - E_{p,tr}, \tag{5}$$

devine energie de acțiune pentru procesul P.

Randamentul *transferului* de energie de la sursă la proces (fig. 1) are expresia:

$$\eta_{tr} = \frac{E_a}{E_n} = 1 - \frac{E_{p,tr}}{E_n}. \tag{6}$$

În interiorul subsistemului în care se desfășoară procesul P, o parte din energia E_a se transformă în energie ireversibilă iar uneori și în energie care potențează procese sau reacții nedorite; aceasta reprezintă energie pierdută, $E_{p,p}$, pentru procesul-scop, iar diferența:

$$E_e = E_a - E_{p,p},$$

contribuie efectiv la realizarea procesului dorit. Energia E_e este deci energia-efect corespunzătoare scopului urmărit.

În consecință, *randamentul procesului* are expresia (fig. 1):

$$\eta_p = \frac{E_e}{E_a} = 1 - \frac{E_{p,p}}{E_a}. \tag{7}$$

Randamentul total al ansamblului sursă-proces este:

$$\eta_t = \frac{E_e}{E_i},$$

sau, ținînd seama și de expresiile (3), (6) și (7):

$$\eta_t = \eta_s \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_p. \tag{8}$$

Energia primară E_i este cu atît mai bine utilizată cu cît η_t este mai mare. Unul dintre factorii determinanți ai randamentului total este randamentul procesului η_p. În continuare se analizează randamentul procesului, η_p și gradul de ireversibilitate, ξ_i, al unui proces oarecare de transformare energetică.

1.1. *Randamentul procesului*

Prin împărțirea cu E_a în relația (1) se obține

$$\eta_p + \xi_i = 1, \tag{9}$$

în care, în general,

$\eta_p = \frac{E_{e,r}}{E_a}$, este randamentul energetic al procesului,

$\xi_i = \frac{E_{e,ir}}{E_a}$ — gradul de ireversibilitate a procesului.

De exemplu, într-un proces de deformare (pe cale mecanică, electromagnetică etc.) a unui corp metalic, o parte din energia E_a se acumulează ca energie de deformare elastică ($E_{e,r}$) iar o alta se consumă pentru învingerea frecării interne ($E_{e,ir}$). Aceasta din urmă se transformă în căldură pe care corpul o pierde în mediul înconjurător. Cu cît efectul componentei vîscoase a materialului este mai mare, cu atît ξ_i este mai mare.

La corpurile elastovîscoase (proprietatea de elasticitate este preponderentă) $\eta_p > \xi_i$, iar la corpurile vîscoelastice (proprietatea de vîscozitate este preponderentă), $\eta_p < \xi_i$.

★

În relaţiile anterioare $E_{\dot{e},r}$ are *semnificaţia energiei efect corespunzătoare scopului urmărit*, iar $E_{\dot{e},ir}$ are semnificaţia energiei pierdute pentru procesul respectiv.

De exemplu, din energia mecanică furnizată rotorului unei pompe centrifuge, numai o parte se transformă în energie de presiune a fluidului vehiculat; restul se transformă în căldură disipată prin frecare între fluid şi rotor (frecare exterioară), între straturile adiacente de fluid (frecare interioară) şi între arbore şi lagărele de rezemare. În acest caz, căldura dezvoltată prin frecare interioară şi exterioară nu corespunde scopului propus (realizarea presiunii fluidului) şi se consideră energie pierdută, respectiv $E_{e,ir} = E_{p,p}$.

Într-o maşină pentru extrudarea materialelor plastice, cu funcţionare autotermă [1], energia, E_a, de antrenare a melcului 1 care se roteşte cu turaţia n, se transformă: prin intermediul frecării interne şi externe, în căldură, Q, care determină topirea materialului; prin intermediul presiunii, p, generate, în lucru mecanic, L, de extrudare a topiturii prin capul de extrudare. O parte din căldura generată, Q, se pierde, Q_p, prin peretele cilindrului.

În acest caz căldura disipată prin frecare (energie efect ireversibilă) este utilă, ea corespunde scopului (topirea materialului granular în vederea extrudării prin filieră şi obţinerii produsului finit). Se poate deci scrie că

$$E_a = Q + L,$$

unde:

$$Q = \Delta U + Q_p,$$

în care ΔU este variaţia energiei interne între temperatura T_f (la ieşirea din maşină) şi temperatura iniţială, T_0.

Lucrul mecanic L este proporţional cu presiunea de extrudare, $p_{\dot{e}}$. Pentru maşina de extrudare (ansamblul cilindru—melc—cap de extrudare)

$$\eta_p = \frac{\Delta U + L}{E_a} = 1 - \frac{Q_p}{E_a},$$

iar:

$$\xi_i = \frac{Q_p}{E_a}.$$

În general, după ieşirea din filieră, în instalaţia auxiliară maşinii, produsul finit este tras şi răcit pînă la temperatura mediului ambiant T_0; deci, cantitatea de căldură ΔU se pierde în mediul de răcire; în consecinţă, în acest caz *randamentul total al instalaţiei* $\eta_{p,i} = L/E_a$ şi $\xi_i = \dfrac{\Delta U + Q_p}{E_a}$.

Prin recuperarea cantităţii de energie ΔU, se asigură întregii instalaţii un randament total $\eta_{pi} \to \eta_p$.

1.2. *Randamentul unui proces termodinamic*

Într-un proces termodinamic ireversibil, în care energia de acţiune este cantitatea de căldură Q_1, energia efect se compune din: variaţia energiei interne ΔU, lucrul mecanic total L şi energia termică Q_2 neconsumabilă în condiţiile date, sau energia transferată sursei reci.

Lucrul mecanic total L se compune dintr-o parte reversibilă, L_r şi una ireversibilă, L_{ir}. În consecinţă, se poate scrie că

$$Q_1 = (\Delta U + L_r) + (L_{ir} + Q_2). \tag{10}$$

Acţiunea sursei de energie Q_1 se poate manifesta pînă la epuizarea ei relativă; aceasta se întîmplă în momentul în care se atinge nivelul energiei-sursei reci, Q_2. Din acest motiv energia Q_2 a sursei reci s-a considerat energie efect ireversibilă, în condiţiile date.

Din relaţia (10) se obţine:

$$Q_1 - Q_2 = (\Delta U + L_r) + L_{ir}, \tag{11}$$

ceea ce reprezintă cantitatea de energie termică *utilizabilă* (exergie).

În expresia (7) a randamentului procesului, la numitor este trecută energia de acţiune asupra sistemului. În cazul unui sistem termodinamic, energia de acţiune (energia primită) poate fi considerată a fi: *a*) energia Q_1 transferată de la sursa caldă, caz în care drept bază de raportare se ia temperatura de 0 K; *b*) energia maximă capabilă a sursei calde, în condiţiile date, $(Q_1 - Q_0)$, caz în care drept bază de raportare se ia temperatura mediului ambiant, T_0.

Randamentul procesului, considerînd că numai ΔU şi L_r reprezintă efect util, conform relaţiilor (7) şi (10) devine:

$$\eta_p = \frac{\Delta U + L_r}{E_a}, \tag{12}$$

sau, ţinînd seama şi de relaţia (11):

$$\eta_p = \frac{Q_1 - Q_2}{E_a} - \frac{L_{ir}}{E_a}. \tag{13}$$

În funcţie de temperatura faţă de care se raportează nivelul acţiunii termice, randamentul unui proces termodinamic ireversibil (definit ca raport între lucrul mecanic util şi energia primită), poate lua una dintre următoarele expresii:

$$\eta_p = \begin{cases} \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1} - \dfrac{L_{ir}}{Q_1}, & \text{dacă drept bază de raportare se ia temperatura de 0 K;} \quad (14.1) \\ \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1 - Q_0} - \dfrac{L_{ir}}{Q_1 - Q_0}, & \text{dacă drept bază de raportare se ia temperatura } T_0. \quad (14.2) \end{cases}$$

Dacă $L_{tr} = 0$, din relaţiile (14) se obţin expresiile corespunzătoare ale randamentului unui proces termodinamic reversibil:

$$\eta_p^* = \begin{cases} 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}, & \text{în cazul } a \qquad (15.1) \\ \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1 - Q_2}, & \text{în cazul } b. \qquad (15.2) \end{cases}$$

Deoarece $Q_1 \sim T_1$; $Q_2 \sim T_2$; $(Q_1 - Q_2) \sim (T_1 - T_2)$ iar $(Q_1 - Q_0) \sim (T_1 - T_0)$, din cele ce preced se obţin următoarele expresii ale randamentului unui proces termodinamic reversibil:

$$\eta_{p,c}^* = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{în cazul în care baza de raportare este temperatura de 0 K;} \qquad (16.1)$$

$$\eta_{p,e}^* = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0}, \quad \text{în cazul în care baza de raportare este temperatura } T_0. \qquad (16.2)$$

Relaţia (16.1) reprezintă cunoscuta expresie a randamentului ciclului Carnot. Relaţia (16.2) reprezintă randamentul exergetic al ciclului [2], randament care se referă la *energia termică utilizabilă* în condiţiile în care se desfăşoară procesul termodinamic.

★

Din punct de vedere practic, temperatura minimă accesibilă fără consum suplimentar de energie este temperatura mediului ambiant, T_0. Energia termică *utilizabilă*, maximă, $(Q_1 - Q_2)$ este proporţională cu diferenţa de temperatură $T_1 - T_0$. Conţinutul *absolut* de energie (Q_1) este proporţional cu T_1, numai că aceasta practic nu este utilizabilă în întregime.

De exemplu, dacă $T_1 = 1\,000$ K; $T_2 = 500$ K, iar $T_0 = 300$ K, atunci din relaţiile (16.1) şi (16.2) se obţine:

$$\eta_{p,c}^* = 1 - \frac{500}{1\,000} = 0{,}5 \text{ şi } \eta_{p,e}^* = \frac{1\,000 - 500}{1\,000 - 300} = 0{,}714.$$

Dacă însă temperatura mediului în care se desfăşoară procesul devine $T_0 = 400$ K, atunci $\eta_{p,c}^*$ rămîne acelaşi în schimb $\eta_{p,c}^* = \dfrac{1\,000 - 500}{1\,000 - 400} = 0{,}833$. Cu cît diferenţa dintre temperatura sursei reci, T_2, şi temperatura mediului ambiant, T_0, este mai mică, cu atît $\eta_{p,e}^*$ este mai mare, în timp ce $\eta_{p,c}^*$ rămîne neschimbat. Comparaţia între valori obţinute pentru $\eta_{p,e}^*$ este semnificativă numai pentru acelaşi T_0; se compară între ele diferitele procese posibile care se desfăşoară în aceleaşi condiţii de mediu.

Situaţia se aseamănă cu problema energiei potenţiale utilizabile în cîmpul forţelor gravitaţionale. Energia potenţială, energie de acţiune a unităţii de masă, are următoarele expresii (fig. 2):

$$E_p = \begin{cases} g \cdot h, & \text{dacă baza de raportare este suprafaţa pămîntului;} \\ g(h + R), & \text{dacă baza de raportare este centrul pămîntului.} \end{cases}$$

Corpul în cădere transformă energia potenţială pe care o avea în punctul A, în energie cinetică $E_c = \dfrac{w_B^2}{2}$ din punctul B şi în căldură Q_f rezultată prin frecare pe traseul AB. Ca urmare:

$$\eta_p = \frac{E_c}{E_p} = 1 - \frac{Q_f}{E_p},$$

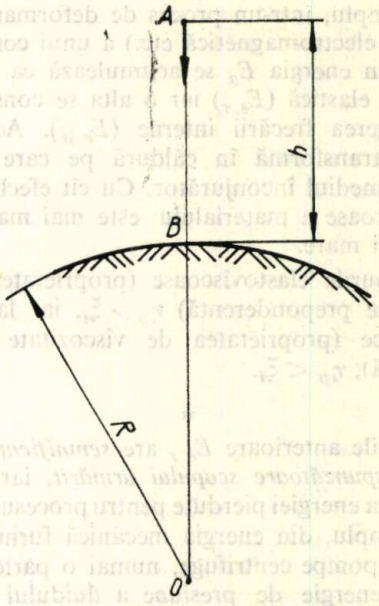


Fig. 2. Un corp în cădere liberă în cîmp gravitaţional.

sau:

$$\eta_p = \begin{cases} \dfrac{w_B^2}{2gh}, & \text{dacă raportarea se face la punctul } B; \\ \dfrac{w_B^2}{2g(h + R)}, & \text{dacă raportarea se face la punctul 0 (fig. 3).} \end{cases}$$

În absenţa frecării, $w_B^2 = 2 \cdot g \cdot h$, astfel că în acest caz,

$$\eta_p = \begin{cases} 1, & \text{dacă baza de raportare este suprafaţa pămîntului, } (B); \\ \dfrac{h}{h + R} < 1, & \text{dacă baza de raportare este centrul pămîntului.} \end{cases}$$

Întrucît distanţa BO (fig. 2) practic nu este accesibilă procesului de transformare a energiei potenţiale în energie cinetică, rezultă ca firească alegerea originii şi deci a bazei de raportare, la suprafaţa pămîntului (B).

La fel se pune problema în cazul proceselor termodinamice, pentru care drept origine a sistemului de coordonate şi deci drept bază de raportare trebuie aleasă temperatura T_0 a mediului ambiant.

★

Din relaţiile (9), (13) şi (15.1) rezultă:

$$\eta_p = \eta_p^* - \xi_{i,p} \qquad (17)$$

în care:

$$\xi_{i,p} = \frac{L_{tr}}{Q_1}, \qquad (18)$$

este *gradul de ireversibilitate a procesului.*

Pentru un proces care se produce în mai multe etape:

$$\xi_{i,p} = \sum_k (\xi_{i,p})_k, \qquad (19)$$

în care $(\xi_{i,p})_k$ este gradul de ireversibilitate a etapei k a procesului.

De exemplu, în cazul procesului termodinamic redat în figura 4, $\xi_{i,p}$ se compune din $(\xi_{i,p})_1$ corespunzător comprimării de la p_a la p_b şi din $(\xi_{i,p})_2$ — — corespunzător destinderii de la p_b la p_a.

2. Gradul de ireversibilitate

Mărimea $\xi_i \in [0; 1]$ reprezintă *gradul de ireversibilitate total a procesului* în condiţiile date.

Din relaţiile (10) şi (18) rezultă următoarea expresie pentru gradul de ireversibilitate total:

$$\xi_i = \xi_{i,a} + \xi_{i,p} \tag{20}$$

în care s-a notat cu:

$$\xi_{i,a} = \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{21}$$

gradul de ireversibilitate a energiei de acţiune sau gradul de neutilizare a energiei de acţiune.

Din relaţiile (9) şi (20) rezultă că:

$$\eta_p = 1 - \xi_{i,a} - \xi_{i,p}, \tag{22}$$

În cazul unui proces termodinamic oarecare:

$$\xi_{i,a} = \begin{cases} \dfrac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0}, & \text{dacă drept bază de raportare se ia temperatura mediului ambiant, } T_0; \\ \dfrac{T_2}{T_1}, & \text{dacă drept bază de raportare se ia temperatura de 0 K.} \end{cases} \tag{21.1}$$

Deoarece, în general,

$$T_2 = T_0 + \Delta T_{2,0}$$

din prima relaţie (21.1) rezultă că:

$$\xi_{i,a} = \frac{\Delta T_{2,0}}{T_1 - T_0}, \tag{21.2}$$

arată rezerva, *în zona sursei reci*, pentru îmbunătăţirea randamentului; aceasta se obţine făcînd ca $\Delta T_{2.0} \to 0$ şi respectiv $\xi_{i,a} \to 0$.

Din relaţiile (9), (17) şi (20) rezultă, de asemenea, că:

$$\eta_p^* = 1 - \xi_{i,a}, \tag{23}$$

ceea ce arată că randamentul exergetic, η_p^*, depinde numai de gradul de neutilizare a energiei de acţiune $\xi_{i,a}$ pe cînd randamentul total al procesului (9) depinde de gradul de ireversibilitate total, ξ_i.

Cu cît $\xi_{i,a}$ este mai mare, cu atît potenţialul energiei de acţiune în raport cu mediul ambiant este mai prost utilizat. *Gradul de ireversibilitate în etapa k a procesului*, are expresia:

$$(\xi_{i,p})_k = \frac{(L_{ir})_k}{Q_1}, \tag{19.1}$$

unde energia transformată ireversibil în căldură Q_f în etapa k a procesului, pe unitatea de masă de fluid, are expresia:

$$(L_{ir})_k = c_p^* \cdot \Delta T_{f,k}, \tag{24}$$

în care c_p^* este căldura specifică medie iar $\Delta T_{f,k}$ — — creşterea temperaturii datorită disipării energiei sub formă de căldură în etapa k a procesului, sau abaterea de la ciclul termodinamic ideal. În figura 3, $a\ b\ c\ d\ a$ reprezintă ciclul termodinamic ideal, în care $E_{e,ir} = 0$, iar $ab^*\ c^*\ d^*\ a$ — „ciclul" termodinamic real, cu disiparea ireversibilă a unei părţi din energie sub formă de căldură. Datorită acestei călduri, la sfîrşitul primei etape de comprimare se ajunge la temperatura $T_b^* = T_b + \Delta T_{f,1}$, iar la sfîrşitul etapei de destindere se ajunge la temperatura T_d^* mai mare cu $\Delta T_{f.3} + \Delta T_{f.2}$ decît T_d. Deplasarea spre dreapta a punctelor b şi d pe diagrama $p-T$ a ciclului este caracteristică pentru ciclurile termodinamice reale. Valorile acestor deplasări însă, sînt funcţie de vîscozitatea fluidului, de coeficienţii de frecare care intervin, de viteza de desfăşurare a procesului etc.

Pentru ansamblul ciclului termodinamic se poate scrie:

$$\xi_{i,p} = \frac{Q_f}{Q_1 - Q_0} = \frac{\Delta T_f}{T_1 - T_0}, \tag{25}$$

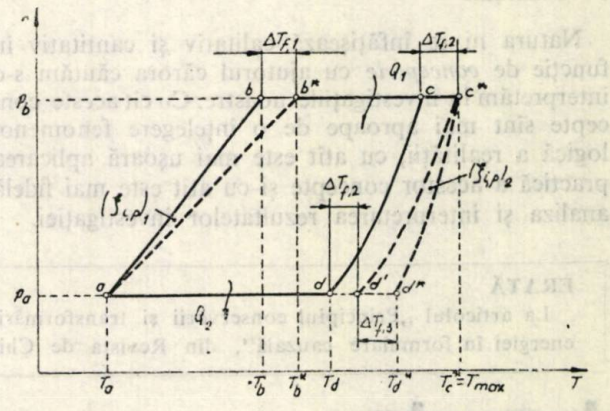


Fig. 3. Ciclu termodinamic ideal (*abcda*) şi ciclul termodinamic real ($ab^*c^*d^*a$) care evoluează între două surse, primind de la sursa caldă aceeaşi cantitate de căldură Q_1.

în care ΔT_f este creşterea temperaturii fluidului, determinată de căldura Q_f rezultată prin transformarea ireversibilă (frecare etc.) a cantităţii corespunzătoare din energia de acţiune $Q_1 - Q_0$.

Din compararea relaţiilor (2) şi (24) rezultă că:

— variaţia entropiei:

$$\Delta S_{12} = \overline{c}_p \cdot \frac{\Delta T_f}{T_2}, \tag{26}$$

este proporţională cu creşterea temperaturii fluidului datorită frecării. Pentru $\Delta T_f = 0$ (proces ideal), $\Delta S_{12} = 0$, iar pentru un proces real, $\Delta S_{12} > 0$. Entropia permite doar compararea unor procese similare. Fiind independentă de energia schimbată cu sursa caldă, entropia nu permite o apreciere a gradului de ireversibilitate a unui proces termodinamic;

— gradul de ireversibilitate a procesului (25) este, ca şi entropia, mai mare decît zero în procesele ireversibile şi egal cu zero în procesele reversibile. Gradul de ireversibilitate a procesului arată, cantitativ, fracţiunea — din energia schimbată cu sursa

caldă — transformată ireversibil. Calculul lui $\xi_{i,p}$ se face relativ uşor după determinarea lui ΔT_f, ceea ce este posibil, de exemplu, pe baza diagramelor $p-T$, a „ciclului" real şi a ciclului ideal.

Entropia arată, *calitativ*, că o parte a energiei Q_1 s-a transformat ireversibil, pe cînd gradul de ireversibilitate a procesului, arată atît *calitativ* cît şi *cantitativ*, cît din Q_1 se transformă ireversibil.

Conceptul de grad de ireversibilitate este mai bogat în conţinut decît conceptul de entropie şi se propune extinderea utilizării lui în locul conceptului de entropie.

Indiferent de tipul procesului, se notează cu $(\xi_{i,p})_a$ valoarea maximă admisă pentru gradul de ireversibilitate a procesului. În acest caz, un anumit proces este economic dacă este îndeplinită condiţia:

$$\xi_{i,p} \leq (\xi_{i,p})_a \qquad (27)$$

Prin aceasta, aspectele tehnice ale problemei se corelează cu aspectele utilizării economice a energiei disponibile în condiţii date, sau cu gradul de poluare termică admisă a mediului.

3. Concluzii

Natura ni se înfăţişează calitativ şi cantitativ în funcţie de *conceptele* cu ajutorul cărora căutăm s-o interpretăm în investigaţiile noastre. Cu cît aceste concepte sînt mai aproape de o înţelegere fenomenologică a realităţii, cu atît este mai uşoară aplicarea practică a acestor concepte şi cu atît este mai fidelă analiza şi interpretarea rezultatelor investigaţiei.

În sensul acestor idei se propune, în această lucrare, renunţarea la conceptul de entropie în analiza proceselor de transformare a energiei şi înlocuirea lui, aşa cum s-a arătat.

a. Randamentul energetic, η_p^*, definit cu referire la energia efect reversibilă (15.2) şi (16.2) ţine seamă de condiţiile concrete (mediul ambiant) în care se desfăşoară procesul, spre deosebire de randamentul Carnot (15.1) şi (16.1) care este independent de acestea.

b. În cuprinsul gradului de ireversibilitate total s-a pus în evidenţă gradul de neutilizare a energiei de acţiune în condiţii date, $\xi_{i,a}$, precum şi gradul de ireversibilitate a procesului, $\xi_{i,p}$.

c. Gradul de neutilizare (ireversibilitate) a energiei de acţiune sau a energiei sursei calde, $\xi_{i,a}$, arată rezerva, în zona sursei reci, pentru îmbunătăţirea randamentului procesului. Gradul de ireversibilitate a procesului, $\xi_{i,p}$, arată calitativ (ca şi entropia) dar şi cantitativ, cît din energia schimbată cu sursa caldă se transformă ireversibil.

Gradul de ireversibilitate definit în lucrare, este un concept mai bogat în conţinut decît entropia. Se propune deci, în pofida vechimii conceptului de entropie, renunţarea la entropie în favoarea conceptului de grad de ireversibilitate.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 6, 1987, p. 461
2. RADCENKO, VS., „Criterii de optimizare a proceselor termice" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.

ERATĂ

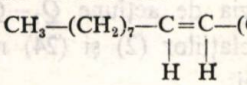
La articolul „Principiul conservării şi transformării energiei în formulare cauzală", din Revista de Chimie, 38, nr. 6, 1987, la pag. 471, coloana din stînga, rîndul 21 de sus, se va citi „energia ireversibilă totală este maximă".

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A Z-9-PENTACOSENULUI

Brevet R.S.R. nr. 90326

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a Z-9-pentacosenului cu formula:



componenta principală feromonală a atractantului saxual emis de femelele speciei de insecte *Fania canicularis* (musca mică de casă).

Conform procedeului, Z-9-docosen-1-olul se tratează cu bromură de bromtrifenilfosforiu, obţinută în situ din brom şi trisfenilfosfină, în mediu de benzen, la temperatura camerei. Se obţine bromura de erucil, care se tratează cu bromură de propilmagneziu, în prezenţa catalizatorului de Li_2CuCl_2, la —10°C, în tetrahidrofuran.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— substanţa de plecare este uşor accesibilă, acidul erucic fiind uşor preparabil din ulei de rapiţă;

— implică mai puţine etape de reacţie;

— condiţiile de lucru sînt uşor realizabile, mai ales cînd se lucrează în şarje mari;

— se obţine un produs pur, deci cu o activitate biologică mai ridicată;

— randamentul procedeului este convenabil.

Dosar nr. 115631
Data înregistrării: 05.09.1984
Data publicării: 30.09.1986
Int.C.[4]: C07C11/02
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA CONCOMITENTĂ A TRIETILENTETRAMINEI ŞI PIPERAZINOETILETILENDIAMINEI

Brevet R.S.R. nr. 90714

Invenţia se referă la obţinerea concomitentă a produselor menţionate, care, avînd acelaşi interval de distilare şi aceleaşi proprietăţi, de obicei nu se mai separă una de alta şi constituie doi componenţi ai triatilentetraminei tehnice.

Procedeul constă în aminoliza 1,2-dicloretanului sau 1,2-dibrometanului, cu un amestec de etilendiamină şi piperazină, în rapoarte molare etilendiamină : 1,2-dicloretan sau 1,2-dibrometan cuprins între 3:1 şi 4:1 şi piperazină şi 1,2-dicloretan sau 1,2-dibrometan în rapoarte cuprinse între 0,01 şi 10:1, reacţia avînd loc la o temperatură de 80—120°C, în prezenţa apei.

Invenţia prezintă avantajul că se obţin randamente mari în produsele finite cu consumuri specifice de materii prime şi energetice reduse.

Dosar nr. 117704
Data înregistrării: 20.02.1985
Data publicării: 29.11.1986
Int.Cl.[4]: C07D295/06// C07C87/20
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice, Mediaş, jud. Sibiu
Titular: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea

IOAN MINA SAVA
ȘTEFAN CURCĂNEANU

Evaluarea riscului în condiții de imprecizie la realizarea unei tehnologii chimice

C.Z.: 66

Tehnologiile chimice prin natura lor înglobează un potențial ridicat de pericol, care în anumite condiții poate avea efecte nedorite asupra mediului înconjurător sau omului. Specialiștii care își aduc aportul la realizarea unei tehnologii, pe lîngă cunoștințele de specialitate, trebuie să știe să estimeze și să evalueze riscul asociat activităților studiate, contribuind astfel la creșterea rezilienței și fiabilității sistemului. Datele care stau la baza procedeelor de evaluare a riscului sînt uneori insuficiente și imprecise făcînd imposibilă tratarea matematică unitară. Se propune o metodă de evaluare a riscului cu date imprecise, utilizînd mărimi fuzzy, putînd cuantifica pentru calcul experiența și subiectivismul uman.

The chemical technologies entail a high hazard potential which, under certain conditions, may affect the people and the environment. The experts who conceive a technology have to estimate the risks which accompany the studied activities thus improving the resilience and the feasibility of the system. The data which help to the evaluation of the risks are sometimes insufficient and inadequate, the unitary mathematical treatment thus becoming impossible. A method for the risk estimation based on imprecise data using fuzzy values is proposed which may quantisize the human experience and subjectivism for calculation purposes.

Химические технологии, их природой, имеют повышенный потенциал опасности которые в определенных условиях может иметь нежелаемые эффекты на окружающую среду или человека. Специалисты, которые приносят вклад в реализовании технологии, кроме знаний по специальности, надо знать оценить опасность ассоциированную изученным деятельностям, содействуя таким образом росту сопротивляемости и надежности системы. Данные, которые стоят на основе способов оценки опасности иногда недостаточные и неточные сделал неточной единая математическая обработка. Предлагается метод оценки опасности неточных данных, используя величины фуззи, причем возможно квантование в расчетах опыта и субъективного человеческого фактора.

Riscul reprezintă posibilitatea de a ajunge într-o primejdie sau un pericol posibil. El apreciază calitativ performanțele unui sistem, acțiuni sau tehnologii, indicînd măsura în care aceasta poate produce efecte nocive asupra mediului înconjurător și omului sau să facă posibilă apariția unor catastrofe și/sau distrugeri materiale și pierderi de vieți omenești.

Tehnologiile chimice prin natura lor înglobează un potențial ridicat de pericol, deci un risc asociat mare, datorat complexității fenomenelor, proceselor și utilajelor, compușilor chimici de lucru și chiar datorat calității factorului uman.

La realizarea și punerea în aplicare a unei tehnologii chimice contribuie o serie de specialiști, cercetători, proiectanți, constructori de utilaje și instalații, personal de exploatare și operare, care acționează ca tehnologi.

Tehnologul, indiferent de factura lui, trebuie să fie un specialist de interfață [1], iar fiecare dintre acțiunile lui este orientată valoric și apreciată prin prisma maximizării eficienței și diminuării riscului asociat.

În ultimii ani pe plan mondial există o puternică preocupare în domeniul analizei și evaluării riscului, apărînd o disciplină distinctă la granița interdisciplinară ca: biochimia, cibernetica sau psihologia [2].

Problema estimării, evaluării și controlului riscului este necesar să se pună în fiecare etapă de decizie la elaborarea și punerea în practică a unui proces tehnologic chimic, deoarece nesocotirea riscului poate avea consecințe deosebit de grave.

Gradul de risc asociat unui proces tehnologic este în strînsă legătură cu fiabilitatea sistemelor componente, cu echipamentele și măsurile de siguranță

Ing. IOAN MINA SAVA Inspectoratul de Stat Teritorial pentru Protecția Muncii-Vîlcea.
Dr. ing. ȘTEFAN CURCĂNEANU Centrul de Cercetări-Rîmnicu-Vîlcea.

înglobate, cu măsurile de protecţie individuală şi calitatea cunoştinţelor dobîndite de factorul uman.

Relaţia care exprimă simbolic această dependenţă [2] este:

$$\text{RISC} = \frac{\text{HAZARD}}{\text{PROTECŢIE (SECURITATE)}}$$

Se poate observa că o diminuare avansată a riscului poate fi obţinută printr-o mărire a numărului măsurilor de protecţie şi a sistemelor de securitate dar aceasta implică o creştere, a costurilor. Riscul ia valoarea zero la costuri infinite de protecţie, deci din punct de vedere obiectiv la fel ca întîmplarea, nu poate fi total eliminat.

Cauzalitatea riscului în tehnologia chimică poate fi divizată neexhaustiv în următoarele elemente:

a. Factori naturali: catastrofe sau calamităţi, seisme, vînturi puternice, sarcini termice excesive, umiditate relativă mare, inundaţii etc.

b. Factori tehnici: avarii ale sistemelor tehnologice la scară mare sau de mici proporţii, defecţiuni, incendii, erupţii, explozii, degajări de substanţe toxice sau corosive etc.

c. Factori organizatorici: neorganizarea corespunzătoare a locurilor de muncă, neinstruirea personalului, lipsa de previziune, nerealizarea în timp util a unor măsuri de securitate, neefectuarea controlului şi îndrumării etc.

d. Factori umani: cunoştinţe profesionale insuficiente sau depăşite de nivelul tehnic actual, lipsa de instruire privind măsurile de protecţie şi securitate, neatenţia, indisciplina, intenţiile greşite, lipsa cunoştinţelor profesionale şi frica la apariţia influenţelor psihomorbide datorate obiectelor muncii etc.

În literatura de specialitate [3] „percepţia riscului" include o serie de probabilităţi subiective privind apariţia unor evenimente nedorite, strîns legate de nivelul de cunoştinţe referitoare la riscurile asociate.

Evaluarea riscului este posibilă acolo unde cuantificările situaţiilor dispun de date statistice referitoare la evenimentele similare, unde există metodologii de calcul sau standarde, dar de cele mai multe ori datele deţinute sînt sumare şi imprecise. În aceste situaţii este necesar să se facă evaluarea riscului asociat unei tehnologii chimice apelînd la experienţa unor specialişti, cărora nivelul de cunoştinţe le permite să „perceapă riscul".

În continuare se propune o metodă de evaluare a riscului asociat unei acţiuni tehnologice, utilizînd cîteva percepte din teoria mulţimilor fuzzy (vagi) [4], ca o continuare a aplicaţiilor prezentate anterior [5], în cadrul căreia se face o cuantificare a subiectivismului şi a modului de percepţie a riscului.

Fie un grup de decizie format din specialişti chemaţi să estimeze şi să evalueze riscul asociat unei tehnologii chimice într-o etapă de elaborare a tehnologiei şi în condiţiile în care informaţiile ce stau la baza aprecierilor sînt imprecise.

Relaţia ce va defini riscul asociat unei acţiuni tehnologice va fi:

$$R_a = \{\langle C_i, x_i, \mu_i \rangle\}; \quad i = 1, 2, \ldots n \tag{1}$$

C_i = un set de criterii după care se face aprecierea riscului.

x_i = variabila fuzzy atribuită îndeplinirii fiecărui criteriu C_i.

$$x_i \in [0,1]$$

μ_i = gradul de apartenenţă a variabilei x_i la proprietatea acţiunii de a fi „neriscantă".

Gradul de apartenenţă fuzzy se defineşte prin funcţia:

$$\mu_i(x_i) = e^{-k_i \cdot \left| x_i - x_i^0 \right| / x_i^0} \tag{2}$$

k_i = coeficientul de importanţă atribuit fiecărui criteriu C_i.

De regulă $k_i \in [2, 5]$

x_i^0 = valoarea optimă atribuită variabilei x_i.

În cazul de faţă

$$x_i^0 = 1.$$

Numim relaţii de compunere a riscului asociat unei acţiuni tehnologice, expresiile de forma:

$$A_1 = \sum \mu_i(x_i)/i \tag{3}$$

$$A_2 = \sum (g_i \cdot \mu_i(x_i)) \tag{4}$$

g_i = ponderea criteriilor C_i în totalul aprecierii.

Suma ponderilor trebuie să fie egală cu unitatea.

$$A_3 = \text{PROD}(\mu_i(x_i)) \tag{5}$$

Relaţia (3) se aplică în cazul în care se admit riscurile şi consecinţele nu sînt grave.

Relaţia (4) se utilizează în cazul în care se admit riscurile, consecinţele pot fi evaluate şi nu mai este necesară repetarea deciziei.

Relaţia (5) se utilizează în cazul în care se adoptă o atitudine prudentă şi consecinţele nu sînt elucidate.

În cazul în care un raport cu unele criterii se pot evalua consecinţele şi există incertitudine în raport cu altele, se poate efectua compunerea riscului asociat pe categorii de criterii, cu relaţiile menţionate, urmînd ca în final să se adopte o singură atitudine.

Tabelul 1

Tipul acţiunii	k_i (valoare medie)			
	2	3	4	5
Fără risc	1,000—0,670	1,000—0,548	1,000—0,449	1,000—0,367
Risc neevident	0,669—0,449	0,547—0,301	0,448—0,201	0,366—0,135
Risc diminuat	0,448—0,301	0,300—0,165	0,200—0,090	0,134—0,049
Risc moderat	0,300—0,201	0,164—0,090	0,089—0,040	0,048—0,018
Risc total	0,200—0,000	0,089—0,000	0,039—0,000	0,017—0,000

Numim scară de apreciere, a riscului asociat unei acţiuni tehnologice tabelul 1 cu valori ale funcţiei din relaţia (2).

În cazul adoptării unor coeficienţi de importanţă medii k_i fracţionari, corespondenţa cu tabelul 1 al scării de apreciere a riscului se face prin interpolare, cu restricţia că la calculul valorii k_i (valoare medie) se va utiliza acelaşi tip de relaţie de compunere ca şi la funcţia de apartenenţă.

Exemplu numeric

Să se evalueze riscul asociat acţiunii de aplicare industrială a unei tehnologii de clorurare a etilenei în mediu de solvent cu catalizator clorura ferică. Instalaţia este proiectată, construită şi trebuie să fie pusă în funcţiune. S-au respectat prescripţiile legale şi normativele în sensul dotării instalaţiei cu mijloace, măsuri de protecţie şi siguranţă. Specialişii care participă la punerea în funcţiune deţin informaţii imprecise asupra unor fenomene de hazard necontrolabile, ce ar putea interveni.

Se consideră, fără a epuiza toate posibilităţile şi implicaţiile, că grupul de decizie s-a oprit asupra următoarelor criterii de apreciere:

C_1 = fiabilitatea utilajelor montate; C_2 = fiabilitatea aparaturii de măsură şi control; C_3 = calitatea clorului, care în cazul unui conţinut de aer peste 3% produce amestecuri explozive cu etilena; C_4 = posibilitatea poluării apelor cu produse în cazul deversărilor necontrolate; C_5 = posibilitatea poluării aerului cu clor sau vapori de produse clorurate datorită neetanşeităţilor necontrolabile.

Pentru evaluarea riscului asociat punerii în funcţiune a instalaţiei din exemplu, grupul de specialişti, apelînd la experienţa proprie şi informaţiile deţinute de fiecare, apreciază cu variabile fuzzy modul de realizare a flecărui criteriu, astfel:

C_i	k_i	x_i	$\mu_i(x_i)$	g_i
C_1	3	0,9	0,740	0,15
C_2	3,5	0,75	0,416	0,35
C_3	2,5	0,8	0,606	0,2
C_4	3,8	0,3	0,069	0,15
C_5	5	0,2	0,018	0,15
Rel. (4.)	3,495	—	0,390	1,00
Se alege:	(3)		0,369	
Se verifică:	(5)		0,0002	

În urma compunerii gradelor de apartenenţă la proprietatea acţiunii de a fi „neriscantă", după relaţia (4) aleasă, prin interpolare valoarea $A_2 = 0{,}390$ în tabelul 1 de valori al scării de apreciere indică: acţiune cu RISC NEEVIDENT.

Un rezultat asemănător se obţine şi cu relaţia (3) pentru A_1 iar în cazul adoptării unei atitudini prudente riscul este total.

Se impune ca utilizarea relaţiilor de compunere a riscului asociat unei acţiuni tehnologice să fie făcută cu discernămînt şi cu maximum de responsabilitate din partea grupului de decizie respectînd cîteva principii de etică tehnologică:

— potrivirea mijloacelor de care se dispune cu scopul acţiunii din punct de vedere tehnic şi moral;

— pentru evaluarea oricărui risc să se ţină seama de efectele colaterale;

— folosirea numai a mijloacelor şi cunoştinţelor optime;

— interdicţia acţiunilor ineficiente şi inechitabile;

— analiza la fiecare acţiune: Ce se poate întîmpla? Ce şansă există ca un eveniment să se întîmple? Ce consecinţe apar dacă evenimentul are loc?;

— interzicerea acţiunilor cu desfăşurare liberă la discreţia hazardului.

CONCLUZII

Metoda de evaluare a riscului asociat unei acţiuni tehnologice bazată pe prelucrarea unor date imprecise, poate fi o cale utilă pentru creşterea eficienţei proceselor de decizie, oferind o modalitate prin care se ţine seama şi de experienţa şi subiectivismul uman.

Împreună cu alte metode cunoscute de evaluare a riscului ca: analiza cost-eficienţă, analiza risc-beneficiu, teoria utilităţii cu atribute conflictuale multiple, metoda propusă poate fi implementată într-un model unitar de tratare şi evaluare a riscului, de asemenea se pretează la programare şi utilizare pe calculator.

Conceptul de risc este complex şi cu implicaţii multiple, din această cauză nu poate fi vorba de o abordare rigidă şi de existenţa unor metode de evaluare universal valabile, din aceste motive modelul de evaluare propus este pasibil de îmbunătăţiri continue, de o analiză mai amănunţită a restricţiilor de utilizare şi de o abordare în regim dinamic.

Bibliografie

1. SAVA, I. M., CURCĂNEANU, S. Pledoarie pentru specialiştii de interfaţă. Comunicare la a XI-a Sesiune de Comunicări Ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rîmnicu—Vîlcea, Călimăneşti, 1985.
2. GHEORGHE, A. V. Dialectica şi problema controlului riscului tehnologic. Rev. AMC nr. 49, 1985, p. 22.
3. KAPLAN, S., GARRICK, B. J. On the Quantitative Definition of Risk. Risk Analisis an International Journal, I. nr. 1, mart. 1981.
4. NEGOIŢĂ, C. V., RALESCU, D. A. „Mulţimi vagi şi aplicaţiile lor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974, p. 7.
5. SAVA, I. M. Rev. Chim. (Bucureşti) 37, nr. 3, 1986, p. 236.

RODICA VÎLCU
ANGELA IONESCU

Studiul critic al unor ecuaţii utilizate în calculul echilibrului lichid—vapori

C.Z.: 541.123.2

Utilizînd date de echilibru lichid—vapori publicate pentru 18 sisteme binare formate din componenţi polari şi nepolari (care intră în compoziţia unor sisteme ternare studiate), au fost verificate mai multe modele ale soluţiilor.

Starting from the technical literature data on liquid-vapour equilibrium in 18 binary systems made of polar and non-polar components (which belong to the studied ternary systems), several solution models were studied.

Используя опубликованные данные по равновесию жидкость-пар для 18 двойных систем, состоящих из полярных и неполярных компонентов (входящих в состав некоторых изученных тройных систем) было проверено несколько моделей решения.

Una dintre preocupările de actualitate, cu bogate implicaţii aplicative, este caracterizarea echilibrelor de fază pentru sisteme multicomponente. Echilibrul lichid-vapori a fost abordat cu rezultate din ce în ce mai bune în ultimii 20 de ani, prin folosirea ecuaţiilor bazate pe conceptul de „concentraţie locală".

Cu toate rezultatele bune obţinute în majoritatea cazurilor prin aplicarea ecuaţiilor lui Wilson [1] sau Renon-Prausnitz [2], există încă relativ multe cazuri în care calculul datelor în sisteme multicomponente din parametrii obţinuţi din datele subsistemelor binare nu este satisfăcător, îndeosebi în domeniul concentraţiilor extreme. Această situaţie a determinat numeroşi cercetători să caute metode de îmbunătăţire a calculului datelor aferente sistemelor multicomponente, din date ale binarelor asociate, apelîndu-se, în special, la modele noi [3, 4]. Din această categorie de studii [5, 6] face parte şi această lucrare.

Folosind unele date de echilibru lichid-vapori publicate pentru sistemele binare formate din componenţi polari şi nepolari care intră în compoziţia unor sisteme ternare studiate, au fost selecţionate ecuaţiile care duc la cea mai bună corelare a datelor. Astfel, au fost prezentate, comparativ, rezultatele ecuaţiilor lui Wilson [1] şi ale ecuaţiei propuse de Gothard [3, 4], selecţionate pentru încercările de trecere de la date binare la date multicomponente — folosind diferite reguli de amestecare, cele două ecuaţii fiind expresiile matematice ale unor modele diferite.

Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCU, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ANGELA IONESCU, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti.

Modelele comparate

Prin introducerea conceptului de „concentraţie locală" în modelul soluţiilor atermice (Flory, Huggins) reductibil la relaţiile mecanicii statistice ale lui Guggenheim Wilson [1] stabileşte pentru excesul de energie liberă Gibbs, în cazul sistemelor binare, relaţia:

$$g^e/_{RT} = -x_i \ln (x_i + \Lambda_{ij} x_j) - x_j \ln (x_j + \Lambda_{ji} x_i) \quad (1)$$

unde:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (2)$$

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ este diferenţa de energii de interacţiune între moleculele aceluiaşi component (*ii*) şi a componenţilor diferiţi (*ij*);
X_i, j — fracţii molare ale componenţilor *i*, *j*,
V_i, j — volum molar al componenţilor *i*, *j*.

Pentru sistemele multicomponente, conform modelului Wilson:

$$g^e/_{RT} = -\sum x_i \ln\left(\sum x_i \Lambda_{ij}\right) \quad (3)$$

Modelul bazat pe echilibrul interacţiunilor în sisteme moleculare restrînse, prezentat de Gothard [3], [4], conduce, pentru excesul de energie liberă Gibbs, la relaţia:

$$g^e/_{RT} = \frac{1}{K} \ln \frac{n(n-1)}{2} \quad (4)$$

unde:

$$\frac{2}{n} = \frac{x_i}{x_i + (n_j - 1)\, x_j} + \frac{x_j}{x_j + (n_i - 1)\, x_i} \quad (5)$$

Pentru sistemele formate din componenţi miscibili ecuaţiile (4) şi (5) conţin pentru fiecare binar n_{ij}, şi n_{ji}, $K \equiv 4$, iar pentru sistemele formate din componenţi cu miscibilitate limitată K este al treilea para-

metru ajustabil (în sensul în care în ecuația NRTL [2] se folosesc trei parametri), K ia valori cuprinse între 1 și 10, în funcție de clasa de neidealitate.

Parametrii și constantele componentelor sistemelor considerate

Datele pentru cele 18 sisteme binare utilizate au fost selecționate din studiile publicate de Holmes și van Vinkle [7], Nagata [8] și Halla [9], pentru acele sisteme binare, formate din componenți polari și nepolari, care intră în compoziția unor sisteme ternare și multicomponente pentru care există date experimentale (fig. 1).

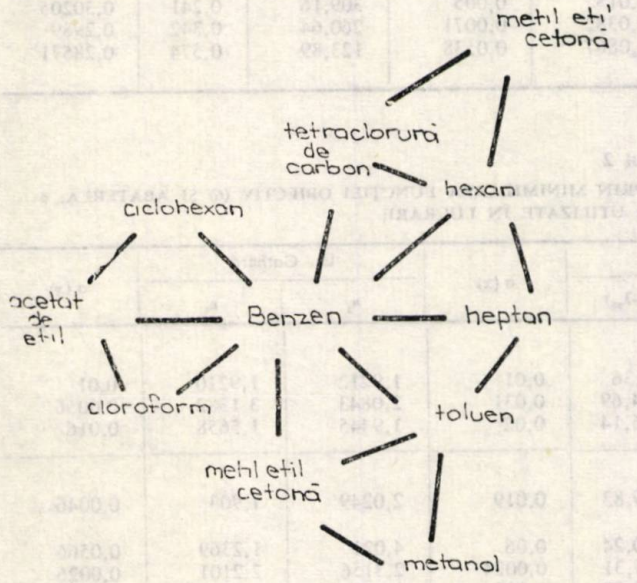


Fig. 1. Componenții polari și nepolari care intră în compoziția unor sisteme ternare studiate, selecționate pentru această lucrare.

Datele experimentale au fost prelucrate pentru obținerea parametrilor necesari ecuației Wilson și ecuației Gothard, utilizînd minimizarea funcției obiectiv:

$$Q_g = \sum^{N} [(g^e/_{RT})_{exp} - (g^e/_{RT})_{calc}]^2 \qquad (6)$$

unde:

$$(g^e/_{RT})_{exp} = \sum^{N} x_i \ln \gamma_i \qquad (7)$$

Studiul se limitează la domeniul presiunilor moderate și s-au preferat acele date experimentale care sînt distribuite mai uniform pe întregul domeniu al concentrațiilor celor doi componenți, pentru a se exclude influența distribuției neuniforme în asimetria parametrilor obținuți prin minimizarea funcției obiectiv utilizate.

Coeficienții de activitate, γ_i, au fost calculați din compoziția fazei de vapori, y, și din cea a fazei lichide, x, (presiune P, temperatura T) folosind ecuația fundamentală de echilibru, scrisă pentru domeniul presiunilor moderate sub forma:

$$P_i^s x_i \gamma_i = \\ = P_{yi} \exp\left[\frac{(B_{ii} - V_i')(P - P_i^s) + P_{yi}(2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj})}{RT}\right] \qquad (8)$$

Coeficienții viriali din această expresie au fost calculați folosind ecuația derivată din principiul stărilor corespondente, cu trei parametri, în forma generalizată de Tsonopoulos [10]:

$$\frac{B_{ii} - P_c}{RT_c} = f_{T_r}^{(0)} + \omega_i f_{T_r}^{(1)} + f_{T_r}^{(2)} \qquad (9)$$

unde:

$$f_{T_r}^{(0)} = 0{,}1445 - \frac{0{,}33}{T_r} - \frac{0{,}1385}{T_r^2} - \frac{0{,}0121}{T_r^3} - \frac{0{,}000\,607}{T_r^8} \qquad (10)$$

$$f_{T_r}^{(1)} = 0{,}0637 + \frac{0{,}331}{T_r^2} - \frac{0{,}423}{T_r^3} - \frac{0{,}008}{T_r^8}$$

$$f_{T_r}^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8}$$

Constantele a și b au fost determinate folosind coeficienții viriali de ordinul 2, din colecția Dymond — Smith [11].

Coeficienții viriali de amestec, B_{ij}, au fost estimați folosind regulile de amestecare [12]:

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} \cdot T_{c_j})^{1/2}(k_{ij} - 1) \qquad (11)$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2$$

$$P_{c_{ij}} = 4T_{c_{ij}}\left[\frac{(P_{c_i} \cdot V_{c_i}/T_{c_i}) + (P_{c_j} \cdot V_{c_j}/T_{c_j})}{(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3}\right]$$

Parametrii critici au fost determinați utilizînd metodele Lydersen. Factorul acentric ω a fost calculat utilizînd relația:

$$\omega_i = -\lg\left(\frac{P_i^s}{P_c}\right)_{T_r=0,7} - 1{,}000 \qquad (12)$$

Presiunile de saturație au fost obținute folosind ecuația Antoine:

$$\lg P_i^s = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \qquad (13)$$

iar volumele molare V_i^s au fost estimate din volume ortabare calculate cu ajutorul ecuației Rackett modificate [13], cu doi parametri ajustabili:

$$V_i^s = V_{ref} \cdot Z_c \cdot (1 - T_r)^x \qquad (14)$$

unde compresibilitatea critică a fost calculată cu ajutorul ecuației:

$$Z_c = 0{,}29056 - \omega_i\, 0{,}08775 \qquad (15)$$

Valorile constantelor și ale parametrilor pentru substanțe pure, componente ale sistemelor studiate, utilizate în relațiile de calcul sînt sintetizate în tabelul 1.

Interpretarea rezultatelor

Au fost comparate rezultatele obținute prin aplicarea ecuației Wilson și a ecuației propuse de Gothard la calculul datelor pentru sistemele binare formate din componenți ai sistemelor ternare.

În tabelul 2, alături de valorile parametrilor obținuți prin minimizarea funcției obiectiv (6), se prezintă abaterile valorilor concentrațiilor componentului mai

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR ŞI ALE PARAMETRILOR UTILIZATE ÎN CALCUL, PENTRU SUBSTANŢELE PURE, COMPONENTELE SISTEMELOR STUDIATE, UTILIZATE ÎN LUCRARE

Substanţa	Constante Antoine			Constante Tsomopoulos		V_{ref}	ω	χ
	A	*B*	*C*	*a*	*b*			
Acetat de etil	7,30588	1 357,7	230	—0,0133	—0,1377	288,27	0,575	0,5
Benzen	6,89745	1 206,35	220,24	0,0	0,0	250,21	0,211	0,5
Ciclohexan	6,84498	1 203,562	222,86	0,0	0,0	311,22	0,211	0,5
Cloroform	6,89745	1 206,35	220.23	—0.009	—0,0057	725,35	0,210	0,4
Tetraclorură de carbon	6,9339	1 242,43	230	0,009	0,0036	274,80	0,198	0,28871
Hexan	6,87776	1 171,53	224,366	0,00523	0,00256	372,70	0,299	0,27705
Heptan	6,9024	1 268,12	216,9	0,01653	0,02854	438,44	0,348	0,26608
Toluen	6,95334	1 343,943	219,37	0,015	0,005	309,16	0,241	0,30205
MEC	6,97420	1 209,60	216	—0,0382	—0,0071	260,64	0,342	0,2989
Metanol	8,02699	1 573,247	240	0,0867	0,0538	123,89	0,574	0,28571

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR WILSON ŞI GOTHARD CALCULATE PRIN MINIMIZAREA FUNCŢIEI OBIECTIV (6) ŞI ABATEREA, σ PENTRU SISTEMELE BINARE UTILIZATE ÎN LUCRARE

Sisteme binare	Ref.	Nr. date	Ec. Wilson		$\sigma(x)$	Ec. Gothard		$\sigma(x)$
			$(\lambda_{12}-\lambda_{11})$	$(\lambda_{21}-\lambda_{22})$		n_1	n_2	
Acetat de etil								
— benzen	[7]	6	— 96,72	36,36	0,01	1,9212	1,9210	0,01
— ciclohexan	[7]	16	448,57	324,69	0,031	2,0843	3.1382	0 0056
— cloroform	[8]	12	—438,45	186,14	0,02	1,9445	1,5658	0,016
Benzen								
— cloroform	[8]	11	—126,31	—269,83	0,019	2,0249	1,903	0,0046
— tetraclorură de carbon	[9]	8	— 96,5	— 0,24	0,06	4,021	1,2369	0,0566
— ciclohexan	[8]	23	268,44	— 7,31	0,0024	2,3156	2,2101	0,0026
— hexan	[9]	14	— 79,37	490,89	0,0084	2,4636	2,446	0,0084
— heptan	[9]	12	495,99	217,64	0,0057	2,5976	2,2101	0,0026
— toluen	[9]	15	130,75	107,87	0,023	1,0824	2,3609	0,023
MEC								
— CCl_4	[9]	18	—112,3	324,68	0,0087	2,2179	2,2195	0,028
— metanol	[9]	15	266,89	389,15	0,041	2,9084	2,7488	0,0386
— toluen	[9]	23	239,38	18,37	0,0028	2,1632	2,3461	0,0026
— hexan	[9]	16	842,4	160,1	0,0048	3,1474	3,0822	0,0048
— benzen	[8]	23	57,282	6,796	0,012	1,07	2,3283	0,0026
Toluen								
— metanol	[8]	14	1205,9	280,33	0,1	5,513	2,592	1,0866
— heptan	[8]	9	332,78	— 71,96	0,009	2,6454	1,9992	0,00476
Hexan								
— tetraclorură de carbon	[7]	19	—129,73	—303,27	0,014	2,8351	1,9962	0,01276
— heptan	[9]	6	49,17	— 92,8	0,012	1,9556	1,9549	0,012

volatil în fază de vapori, faţă de valoarea experimentală obţinută prin aplicarea ecuaţiilor menţionate.

Se remarcă abaterea foarte mică obţinută cu modelul Wilson pentru metiletilcetonă — tetraclorură de carbon şi valori identice ale abaterii, σ, pentru ambele modele, în cazul sistemelor acetat de etil — benzen, benzen — hexan, benzen — toluen, metiletilcetonă — hexan, hexan — heptan. Restul sistemelor binare prezentate în tabelul 2 au abaterile generate de aplicarea modelului Gothard mai mici faţă de cele generate de modelul Wilson. Dintre acestea, diferenţe semnificative sînt doar în cazul a opt sisteme.

Rezultate bune se obţin cu ecuaţia propusă de Gothard şi în cazul sistemelor formate din componenţi cu miscibilitate limitată chiar dacă sînt folosite cu numai doi parametri ajustabili.

Concluzii

S-au evaluat critic datele de echilibru lichid-vapori pentru 18 sisteme binare formate din componenţi polari şi nepolari, care intră în compoziţia unor sisteme multicomponente studiate.

Diferenţe semnificative statistice între performanţele ecuaţiilor Wilson şi Gothard au fost obţinute

numai pentru opt cazuri. Valorile parametrilor obținuți au deviații comparabile în cele două modele testate pentru majoritatea sistemelor analizate, dar se remarcă deviații mai largi pentru parametrii Wilson.

Lista cu notațiile folosite

A, B, C — constante conform specificațiilor din text
B, C, — coeficienți virial de ord. 2, 3 etc.
P — presiune în unități specificate în text
P^s — presiune de saturație
T — temperatura absolută, K
t — temperatura, °C
V — volum
R — constanta gazelor, cal/mol K
Q — funcții obiectiv definite conform specificațiilor din text.
x — concentrația în fază lichidă, fracții molare
y — concentrația în fază vapori, fracții molare
z — factor de compresibilitate
g — energie liberă — Gibbs
ω — factorul acentric
λ_{ij} — energie de interacțiune în parametrii Wilson
γ — coeficient de activitate
σ — abatere standard
χ — exponent în ecuația Rackett

Indici

c — constante critice
i, j, k — componenți
r — mărimi reduse
calc — mărimi calculate
exp — mărimi experimentale

Exponenți

e — mărimi exces.

Bibliografie

1. WILSON, G. M., J. Amer Chem. Soc., **386**, 1964, p. 127.
2. RENON, M. și PRAUSNITZ, J. M., AIChEJ, **14**, 1968, p. 135.
3. GOTHARD, F., 6th IUPAC Conference on thermodynamics, Merseburg R.D.G., 1981, poster session paper 61.
4. GOTHARD, F. Ind. Eng. Chem. Fund. **24**, nr. 3, 1985, p. 340.
5. VÎLCU, R., IONESCU, A. și GOTHARD, F., „Calculul echilibrelor lichid-vapori pentru sisteme binare formate din componente asociative și neasociative. Part. I, Conferința de chimie și tehnologie chimică, I. P. București 1983.
6. VÎLCU, R. și IONESCU, A., „Echilibre lichid-vapori în sisteme multicomponente" Part. I. Simpozion „Echilibre de faze" Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești, 1983.
7. HOLMES, J. N. și VAN WINKLE, M. J. Chem. Eng. Data, **14**, 1969, p. 310.
8. NAGATA, I. și KAWAMURA, Y., Fluid Phase Eq., **3**, 1979, p. 81.
9. HALLA, E. Coll Czech. Chem. Comm., **37**, 1971, p. 2817.
10. TSONOPOULOS, C., AICh.E.J., **20**, 1974, p. 253.
11. DYMOND, J. H. și SMITH, E. B. „The Virial Coeficients of Gases", Clarendon Press, Oxford, 1969.
12. HAYDEN O'CONNELL Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **14**, nr. 3, 1975, p. 209.
13. RACKETT, H. G., J. Chem. Eng. Data, 15, 1970, p. 514; **16**, 1971, p. 308.

Intrat în redacție: 18.XII.1986.

brevete

COMPOZIȚIE DE STICLĂ COLORATĂ ÎN ALBASTRU EGIPTEAN ȘI TURCOAZ

Brevet R.S.R. nr. 90043

Invenția se referă la o compoziție de sticlă colorată în albastru egiptean și turcoaz, destinată realizării obiectelor din sticlă suprapusă.

Compoziția de sticlă colorată conform invenției cuprinde 65—75% SiO_2; 14—17% Na_2O; 4,5—10% CaO, 0—3,5% MgO; 0—2% B_2O_3 și oxizi cromafori de cupru și cobalt și anume 5—6% CuO și maximum 0,06% Co_2O_3, procentele fiind exprimate în greutate.

Compoziția prezintă următoarele avantaje:

— este intens colorată în nuanțe de la albastru egiptean la turcoaz și se topește la temperaturi relativ scăzute (1 350—1 400°C), rezultînd o topitură care se pretează la prelucrare și obținerea de produse cu forme complicate și cu o duritate corespunzătoare procedeelor prin gravare;

— folosirea CuO în loc de Co_2O_3 este mai economică;

— se lărgește gama coloristică a produselor din sticlă.

Dosar nr. 113902 Int.Cl.[4]: C03C3/20
Data înregistrării: 13.03.1984 Titular: Întreprinderea „Napochim", Cluj-Napoca
Data publicării: 30.09.1986

COMPOZIȚIE DE STICLĂ COLORATĂ ÎN VERDE SMARALD

Brevet R.S.R. nr. 90044

Invenția se referă la o compoziție de sticlă colorată în verde smarald destinată realizării obiectelor din sticlă suprapuse.

Compoziția de sticlă cuprinde: 60—75% SiO_2; 10—15% Na_2O; 8—15% PbO; 2—7% CaO; 0—3% K_2O; 0—5% B_2O_3, cu adaosuri de CuO, Al_2O_3, Cr_2O_3, conținînd 3—7% CuO, 1—2% Al_3O_3 și 0,5—1,2% Cr_3O_2.

Compoziția conform invenției se topește la o temperatură relativ scăzută (1 300°C), dînd o topitură care se pretează la obținerea de produse complicate (fiind o sticlă lungă) și care are o duritate corespunzătoare, pentru a fi prelucrată prin gravare.

Dosar nr. 113903 Int.Cl.[4]: C03C3/20
Data înregistrării: 13.03.1984 Titular: Întreprinderea „Napochim", Cluj-Napoca"
Data publicării: 30.09.1986

FELICIA CORNEA
OVIDIU MAIOR
ION BACIU
NABIL HUSSEIN EL SAYED

Sinteza și caracterizarea unor noi derivați ai (+) — și (—) — carvonei

C.Z.: 547.596.7

(+) Carvona, componenta principală a uleiului de Carum carvi, (—) carvona obținută prin sinteză și oximele corespunzătoare au fost transformate prin reacții de condensare cu clorhidranți ai unor hidroxilamine O-substituite, sau cu compuși halogenați în derivați O-substituiți ai (+) și (—) carvonoximei cu activitate biologică potențială. Noii compuși sintetizați au fost studiați și caracterizați cu ajutorul metodelor chimice și fizice.

The (+)-carvone, the main component of Carum carvi oil, the (—)-carvone obtained by synthesis and the corresponding oximes were transformed by means of condensation reactions with several O-substituted hydroxylamine hydrochlorides, or with halogenated compounds inO-substituted derivatives of (+) and (—)-carvone oxime with potential biological activities. The newly synthetized compounds were studied and characterized by chemical and physical methods.

(+)-Карвон, главный компонент масла Carum carvi, (—)-карвон, полученный путем синтеза и соответствующие оксимы были превращены с помощью реакций конденсации с несколькими гидрохлоридами О-замещенного гидроксиламина или галоидными соединениями в О-замещенные производные оксима карвона (+) и (—) с потенциальной биологической активностью. Новые синтезированные соединения были изучены и охарактеризованы с помощью химичесих и физических методов.

Valorificarea unor compuși organici naturali prin obținerea unor derivați ai acestora pe cale chimică prezintă, în ultima perioadă, un interes din ce în ce mai mare. Datorită proprietăților pe care le prezintă mulți dintre compușii terpenoidici, autorii și-au îndreptat atenția asupra (+) carvonei, cetonă ciclică α-β-nesaturată, componentă majoritară a uleiului eteric de carum-carvi (chimen) și a (—) carvonei, obținută prin sinteză.

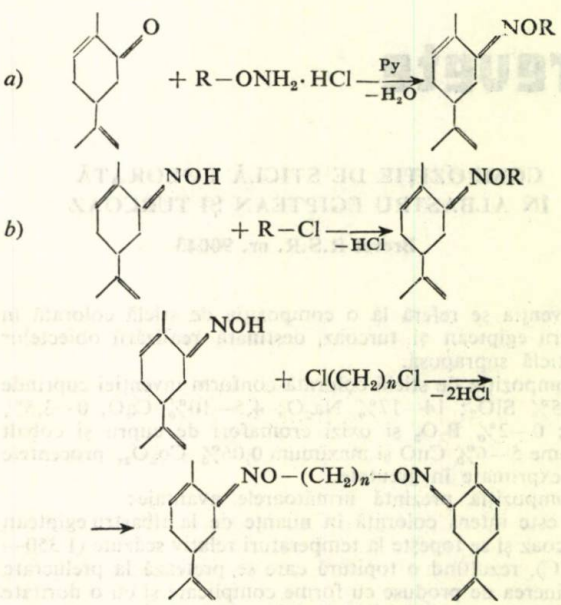
Este cunoscut faptul că o serie de O-alchilhidroxilamine, respectiv produșii lor de condensare cu aldehide și cetone, prezintă activitate antimicrobiană semnificativă sau proprietăți farmacodinamice interesante [1—7].

Deoarece, pe de o parte, hidroxilaminele O-substituite posedă un larg spectru de activități biologice, iar (+) carvona și, respectiv, enantiomerul său (—)carvona prezintă, de asemenea, interes din acest punct de vedere, configurația jucînd un rol important, autorii și-au propus realizarea sintezei și caracterizarea unor noi compuși din seria (+) și (—)carvonoximei-O-substituite, substanțe cu potențială activitate biologică.

Noii compuși au fost obținuți prin următoarele metode:

a) condensarea (+) sau (—)carvonei cu clorhidrații unor O-alchil sau alchilarilhidroxilamine, în prezența piridinei;

b) condensarea (+) sau (—)carvonoximei cu derivați monohalogenați sau dihalogenați în prezență de hidrură de sodiu și dimetilformamidă ca solvent sau în prezență de hidroxid de sodiu și o sare cuaternară de amoniu în soluție apoasă (reacție cu transfer interfazic):



Compușii noi sintetizați au fost separați și obținuți în stare pură, prin recristalizări repetate (în cazul compușilor solizi) și cromatografie preparativă în strat subțire (în cazul compușilor lichizi). S-au stabilit condițiile de lucru pentru sinteză, recristalizare,

Prof. dr. chim. FELICIA CORNEA, conf. dr. chim. OVIDIU MAIOR și dr. chim. ION BACIU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. NABIL HUSSEIN EL SAYED, Institutul Național de Cercetări din Cairo.

determinări cromatografice (CSS); randamentele au variat între 28 şi 79%. S-au determinat valorile R_f indicii de refracţie, punctele de topire şi s-a efectuat analiza elementară cantitativă. Compuşii sintetizaţi au fost analizaţi prin metode spectrale în IR şi RMN, iar pe baza datelor obţinute şi a rezultatelor analizei elementare cantitative au fost caracterizaţi.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

(+) *Carvona* a fost obţinută din uleiul de carum-carvi, prin distilare fracţionată, urmată de purificare prin intermediul combinaţiei bisulfitice [8].

Prepararea (−) *carvonei* a fost efectuată după Reitsema [9] folosind ca materie primă (+) limonenul.

Obţinerea (+) şi respectiv (−) carvonoximei

Se refluxează pe baie de apă timp de o oră un amestec format din 40 g carvonă, 40 g clorhidrat de hidroxilamină, 40 ml piridină şi 200 ml etanol. După răcire, amestecul de reacţie se toarnă peste 200 g apă cu gheaţă. Cristalele obţinute se filtrează, se spală cu 3× 50 ml apă şi se recristalizează din etanol-apă (1:1). Randament 32 g oximă, cu t.t. 72—73°C (lit. 72°C [10]; 74°C [11]).

Aminoxiderivaţii utilizaţi în sinteză au fost preparaţi prin hidrazinoliza N-alchiloxiftalimido-derivaţilor corespunzători [7].

Condensarea (+) şi (−) carvonei cu aminoxiderivaţi

Se introduc 0,1 moli carvonă, 0,1 moli aminoxiderivat de tipul $R—O—NH_2 \cdot HCl$, 0,1 moli piridină şi 50 ml etanol într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent ascendent şi se agită la temperatura camerei timp de o oră. Se lasă peste noapte, apoi se filtrează clorhidratul de piridină format, se spală cu o soluţie de acid clorhidric 0,1 N (3×50 ml) şi apoi cu apă pînă la $pH = 7$. Se reia produsul brut cu 100 ml eter, se usucă pe sulfat de magneziu anhidru, se filtrează şi după îndepărtarea solventului la rotavapor se obţine, după caz fie un produs solid (care se obţine pur prin recristalizări repetate din etanol), fie un lichid vîscos-gălbui, care se purifică prin cromatografiere preparativă în strat subţire (tabelul 1).

Condensarea (+) şi (−) carvonoximei cu derivaţi halogenaţi în prezenţă de hidrură de sodiu

Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent şi tub de clorură de calciu, se introduc 0,7 moli derivat halogenat, 0,6, moli, carvonoximă şi 350 ml dimetilformamidă (uscată pe hidrură de litiu şi aluminiu) şi apoi 0,7 moli hidrură de sodiu. După încetarea degajării hidrogenului (aproximativ 30 min) se mai adaugă 10 ml derivat halogenat şi se continuă agitarea la temperatura camerei încă 1—2 ore. Se evaporă solventul la presiune redusă pînă cînd volumul iniţial se reduce la 1/3. Se adaugă 60 ml eter etilic, se filtrează halogenura de sodiu, apoi se spală pe filtru cu 20 ml eter etilic, iar soluţiile eterice reunite se spală cu apă, se usucă pe sulfat de magneziu anhidru şi se filtrează. Din filtrat se îndepărtează solventul la rotavapor, iar produsul brut se purifică prin cromatografie preparativă în strat subţire.

Condensarea (+) şi (−) carvonoximei cu derivaţi dihalogenaţi

Într-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare şi refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli carvonoximă şi 100 ml derivat dihalogenat de tipul $X—(CH_2)n—X$ (unde $X = Cl$ şi $n = 1$, respectiv $X = Br$ şi $n = 2$). Se răceşte amestecul de reacţie la 0°C (cu gheaţă şi sare) şi la această temperatură se adaugă 0,525 g (0,025 moli) de bromură de tetraetilamoniu. Amestecul se agită viguros şi se adaugă 4 ml soluţie de NaOH 50%, menţinîndu-se temperatura la 0°C. Agitarea continuă încă 16 h, după care se adaugă 50 ml apă, şi produsul de reacţie se extrage de mai multe ori cu eter etilic. Extractele eterice se reunesc, se spală cu apă şi se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. După filtrare, se îndepărtează eterul la rotavapor, iar aminoxiderivatul obţinut se purifică prin recristalizare din etanol.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Rezultatele cercetării sînt prezentate în tabelele 1 şi 2. În primul tabel se indică formulele de structură atribuite noilor compuşi sintetizaţi, comportarea cromatografică exprimată prin valorile $R_f \cdot 100$ în cazul folosirii a trei sisteme de amestecuri de solvenţi notate *A*, *B*, *C*, constante fizice şi rezultatele analizei elementare cantitative (tabelul 1).

Datele analitice corelate cu celelalte rezultate argumentează structurile atribuite.

Se menţionează şi unele aspecte care vizează relaţiile dintre structură şi proprietăţi, evidenţiate prin comportarea cromatografică. Creşterea numărului radicalilor fenil în moleculă aduce o mărire a valorii $R_f \cdot 100$, cele mai mari diferenţe constatîndu-se în cazul utilizării amestecului de solvenţi *A*.

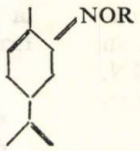
Starea de agregare, de asemenea, prezintă interes. Se observă că substanţele notate 1—3, care conţin un singur radical fenil, sînt lichide, în timp ce compuşii 4 şi 5 sînt solizi. Toţi compuşii în care radicalul legat de oxigen este alchilic sînt lichizi, iar cei care conţin de două ori gruparea carvonoximă-o-substituită sînt, de asemenea, solizi (compuşii 10 şi 11).

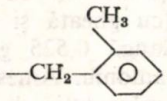
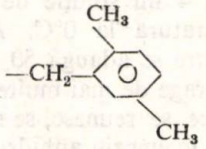
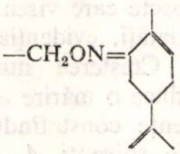
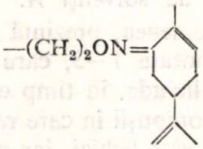
Datele spectrale de RMN şi în IR prezentate în tabelul 2 scot în evidenţă tipurile de protoni existenţi în moleculă, iar în ceea ce priveşte frecvenţele caracteristice în IR, autorii s-au referit doar la cele care corespund legăturilor $\rangle C=N-$ şi $-O-C\langle$ care sînt specifice oximelor O-substituite (tabelul 2).

Valorile deplasărilor chimice, exprimate în p.p.m., şi ale frecvenţelor caracteristice, exprimate în cm^{-1}, scot în evidenţă şi rolul pe care îl joacă natura substituenţilor legaţi de atomul de oxigen, respectiv caracterul lor respingător sau atrăgător de electroni. Aceasta se exemplifică prin compuşii 5 şi 8.

Tabelul 1

CONSTANTE FIZICE, VALORILE R_f ŞI REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE ALE COMPUŞILOR DE TIPUL



Nr. crt.	R	$R_f \times 100$			n_D^{20}	T.t.°C	Analiză elementară			
							calculat		găsit	
		A	B	C			C, %	H, %	C, %	H, %
1	$-CH_2-C_6H_5$	86,4	76,0	65,0	1,4292	—	80,00	8,23	79,42	8,17
2		90,6	80,0	69,7	1,4271	—	80,29	8,55	80,12	8,93
3		96,5	73,0	63,0	1,4135	—	80,56	8,83	80,23	9,14
4	$-CH(C_6H_5)_2$	94,5	76,6	60,0	—	87	83,38	7,55	82,14	7,20
5	$-C(C_6H_5)_3$	97,3	87,0	67,9	—	95	85,50	7,12	84,90	7,64
6	$-CH(CH_3)_2$	87,7	83,0	49,0	1,5186	—	75,30	10,14	75,05	10,38
7	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	94,5	83,0	72,5	1,5135	—	76,01	10,40	75,88	10,85
8	$-C(CH_3)_3$	94,6	94,0	85,5	1,5122	—	76,01	10,40	76,23	10,67
9	$-(CH_2)_7-CH_3$	89,3	84,0	76,3	1,5216	—	77,97	11,19	77,38	11,54
10		95,0	87,6	64,9	—	77—78	73,68	8,77	73,61	9,25
11		91,7	82,3	67,5	—	73—74	74,15	8,98	74,28	9,33

A: silicagel G/eluent = acetat de etil —$CHCl_3$ (1:9); *B*: silicagel G/eluent = eter petrol-eter etilic (20:1). Revelare cu vanilină în ac. sulfuric (1%).
C: silicagel G/eluent = acetat de etil — *n*-hexan (2:8)

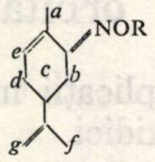
Dacă se iau în considerare valorile deplasărilor chimice ale protonilor notaţi cu *a*, se observă valoarea de 1,60 p.p.m. în cazul compusului 5 şi, respectiv, 1,85 p.p.m. în cazul compusului 8, fapt care evidenţiază efectul diferit al celor doi radicali, trifenil-metil şi *terţ*-butil, asupra grupei metil din poziţia 1. Valoarea deplasării chimice a radicalilor metil de 1,34 p.p.m. scoate în evidenţă efectul radicalului carvonoximic asupra radicalului *terţ*-butil, efectul atrăgător de electroni al atomului de oxigen.

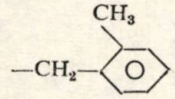
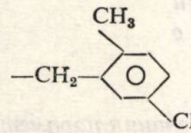
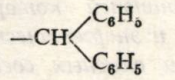
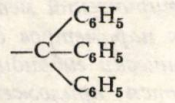
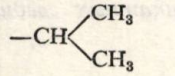
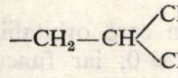
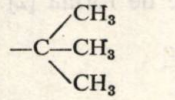
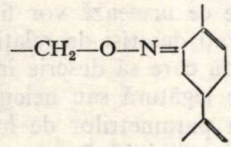
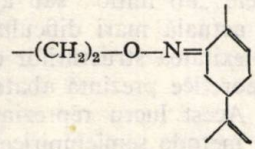
Desigur, nu numai efectele electronice sînt răspunzătoare de diferenţele existente.

În ceea ce priveşte spectrele în IR, luînd ca sisteme de referinţă, de asemenea, compuşii 5 şi 8, se constată pentru compusul 5 frecvenţa caracteristică de 1 635 cm^{-1} pentru legătura $>C=N-$ şi 1 010 cm^{-1} pentru legătura $-O-C<$, în timp ce pentru compusul 8 se regăsesc pentru aceleaşi legături valorile 1 650 cm^{-1} şi, respectiv, 980 cm^{-1}, deci radicalul *terţ*-butil aduce o deplasare a frecvenţei caracteristice a legăturii $-C=N-$ spre lungimi de undă

Tabelul 2

DATE SPECTROMETRICE DE RMN ŞI ÎN IR ALE DERIVAŢILOR DE LA CARVONOXIMĂ



Nr. crt.	R	RMN p.p.m.						IR, cm^{-1}	
		a	*b, c, d*	*e*	*f*	*g*	*R*	λ C=N	λ C—O
1	$-CH_2-C_6H_5$	1,68(s)	2,2(m)	5,85(m)	1,81(s)	4,8(s)	5,1(s); 7,2(m)	1 650	1 025
2		1,70(s)	2,15(m)	5,85(m)	1,88(s)	4,75(s)	2,35(s); 5,08(s); 7,1(m)	1 648	1 050
3		1,68(s)	2,15(m)	5,85(m)	1,81(s)	4,8(s)	2,3(s); 5,05(s); 6,8(m); 7,1(m)	1 655	1 048
4		1,80(s)	2,2(m) 2,3(m)	5,90(m)	1,80(s)	4,8(s)	7,2(m)	1 635	1 015
5		1,60(s)	2,2(m)	5,80(m)	1,80(s)	4,7(m)	7,2(m)	1 635	1 010
6		1,75(s)	2,13(m)	5,88(m)	1,75(s)	4,73(s)	1,25(d); 4,3(m)	1 650	985
7		1,85(s)	2,3(m); 2,45(m)	5,85(m)	1,85(s)	4,8(s)	0,95(d); 3,85(d)	1 639	1 010
8		1,85(s)	2,15(m)	5,9(m)	1,85(s)	4,8(s)	1,34(s)	1 650	980
9	$-(CH_2)_7-CH_3$	1,80(s)	2,25(m)	5,80(m)	1,80(s)	4,8(s)	1,30(t)	1 645	1 025
10		1,80( )	2,20(m)	6,0(m)	1,80( )	4,8(s)	5,70(s) (2 protoni)	1 632	1 025
11		1,80(s)	2,20(m)	5,99(m)	1,80(s)	4,8(s)	5,70(s) (4 protoni)	1 632	1 015

mai mari, iar pe a legăturii —O—C<, în spre lungimi de undă mai mici.

Datele spectrale evidenţiază şi alte aspecte în afara celor subliniate, dar care, ca şi unele probleme privind stereochimia derivaţilor *o*-substituiţi ai carvonoximei, prezintă interes, dar nu constituie obiectul acestei lucrări.

CONCLUZII

Prin condensarea (+) şi (—)carvonei sau a carvonoximelor corespunzătoare cu clorhidraţi ai unor derivaţi o-substituiţi ai hidroxilaminei sau cu derivaţi halogenaţi în condiţii de lucru stabilite s-au obţinut 11 noi compuşi cu potenţială activitate biologică, care au fost purificaţi şi caracterizaţi. Unele constante determinate, datele analitice, cromatografice şi spectrale (IR şi RMN) au permis caracterizarea, structurii propuse pentru noii compuşi obţinuţi; s-au făcut unele aprecieri privind relaţiile dintre structură şi proprietăţi, respectiv efectul pe care îl exercită natura substituenţilor legaţi de atomul de oxigen.

Bibliografia la pagina 577

DOREL RADU
ADRIAN VOLCEANOV

Stabilirea gradului de hibridizare a orbitalilor hibridizați asimetric

Aplicații în chimia silicaților și compușilor oxidici

C.Z. 546.284

Se relevă importanța cunoașterii parametrilor de hibridizare a orbitalilor atomici, care influențează o serie de caracteristici sterice și energetice ale silicaților și compușilor oxidici. Se propune o metodă semiempirică de determinare numerică a acestor parametri pentru atomi care prezintă orbitali hibridizați asimetric, efectuîndu-se o aplicație pentru atomii unor compuși silicatici.

The importance of the hybridization parameters of the atomic orbitals is outlined which influences the steric and energetic properties of the silicates and of the oxidic compounds. In this paper a numerical semiempirical method is developed in order to determine the hybridization parameters for non-equivalent hybrid orbitals. A test is done on certain silicatic compounds.

Подчеркивается важность знания параметров гибридизации атомных орбителей которые влияют на ряд стерических и энергетических характеристик силикатов и окисных соединений. Предлагается семиэмпирический метод численного определения этих параметров для атомов, имеющих асимметрически гибридизованные орбитаели. Приводится приложение для атомов некоторых силикатных соединений.

Structura chimică a silicaților și compușilor oxidici este caracterizată din punct de vedere stereochimic de tipul, numărul și modul de interconectare a unităților structurale, care sînt de forma $[XO_n]$ X reprezentînd atomul formator al unităților structurale; O — oxigenul, prin intermediul căruia se interconectează unitățile structurale; n — numărul de coordinare al atomului X în raport cu oxigenul, în condițiile date [1].

Formarea legăturilor chimice de tipul $X - O$ se face prin intermediul orbitalilor puri sau hibridizați ai elementului X și ai oxigenului. După formarea legăturilor chimice, atomii pot să dețină în continuare orbitali (hibridizați sau nu) cu electroni neparticipanți. Aceștia influențează asupra simetriei orbitalilor participanți la legăturile chimice, determinînd în final caracteristicile geometrice și energetice ale structurii.

În cazul în care la formarea orbitalilor hibrizi participă orbitali atomici de tip s, p și d, se poate lua în considerare o hibridizare de forma $d^m sp^n$. Funcția de undă h_i a unui astfel de orbital hibridizat, normalizat, orientat într-o direcție „i", este descrisă de o relație de forma:

$$h_i = \frac{s + \sqrt{n_i} \cdot p + \sqrt{m_i} \cdot d}{\sqrt{1 + n_i + m_i}} \qquad (1)$$

în care parametrii de hibridizare n_i și m_i reprezintă contribuția orbitalilor atomici de bază la formarea orbitalului hibrid. În situația în care orbitalii d au o contribuție nulă, atunci $m_i = 0$, iar funcția de undă a orbitalului hibrid devine de forma [2]:

$$h_i = \frac{s + \sqrt{n_i} \cdot p}{\sqrt{1 + n_i}} \qquad (2)$$

hibridizarea fiind de tipul sp^n, cu n luînd valori între zero și infinit. În cele ce urmează vor fi luate în discuție orbitalii hibridizați descriși de relația (2).

Obținerea funcției de undă care să descrie în mod real orbitalii hibridizați (de legătură sau nelegătură) necesită evaluarea exactă a parametrilor de hibridizare. Apelarea la metodele „ab initio" sau aproximative întîmpină la ora actuală mari dificultăți de calcul concret cînd complexitatea structurilor crește, din care cauză valorile teoretice prezintă abateri însemnate de la realitate. Acest lucru reprezintă un motiv de a se recurge la metode semiempirice, care utilizează anumite caracteristici structurale determinabile experimental (unghiuri de valență, lungimi de legături, unghiuri de torsiune, stări energetice etc.).

În această lucrare se apelează la criteriul unghiurilor de valență care sînt determinate în ultimă analiză de doi factori de natură electronică:

— tendința pentru întrepătrunderea maximă a orbitalilor de legătură;

— tendința de a minimaliza respingerile dintre orbitalii ocupați fie de electronii legăturii, fie de electronii neparticipanți.

Importanța cunoașterii tipului real de hibridizare, implicit a parametrilor de hibridizare, rezidă în apre-

Dr. ing. DOREL RADU și ing. ADRIAN VOLCEANOV, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

cierile calitative și cantitative ale unor mărimi ce caracterizează structura și proprietățile solidelor silicatice — distanțe internucleare, hibridizări efective, tăria și energia legăturilor, sarcini atomice efective, momente de dipol electrostatice, energii orbitale etc. [3—6].

Calculul parametrilor de hibridizare

La stabilirea tipurilor specifice de unități structurale caracteristice solidelor oxidice silicatice concură, în principal, numărul de orbitali disponibili ai atomului central, precum și varietatea acestora, respectiv gradul lor de hibridizare. În tabelul 1 se indică tipu-

Tabelul 1

TIPURI DE ORBITALI ATOMICI PENTRU NUMERE DE COORDINARE 2, 3 ȘI 4

Număr de orbitali	Număr de orbitali echivalenți	Schema repartiției orbitalilor	Numărul minim al unghiurilor dintre orbitali ce caracterizează structura
2	2	$A : X_2$	1
	0	$A : XY$	1
3	3	$A : X_3$	1
	2	$A : X_2Y$	1
	0	$A : XYZ$	2
4	4	$A : X_4$	1
	3	$A : X_3Y$	1
	2+2	$A : X_2Y_2$	1
	2	$A : X_2YZ$	2
	0	$A : XYZW$	3

rile posibile de unități structurale de forma $[XO_n]$, unde n ia valorile 2, 3 și 4, ceea ce reprezintă cazurile cele mai frecvente pentru chimia silicaților.

Cazul general a patru orbitali hibridizați neechivalenți — de tipul $AXYZW$ conform reprezentării din figura 1 — presupune o unitate structurală tetraedrică având simetrie minimă. Sistemul având în

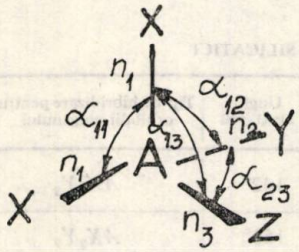


Fig. 1. Dispunerea spațială a orbitalilor într-un element structural de tip $AXYZ$.

acest caz trei grade de libertate, pentru caracterizarea completă a orbitalilor hibridizați este necesară cunoașterea a trei unghiuri caracteristice ale unităților structurale α_{ij}, i și $j = \overline{1,3}$. Sistemul de ecuații derivat din condițiile de normalitate și ortogonalitate care se asociază parametrilor de hibridizare n_j este în acest caz de forma:

$$\sum_{j=1}^{4} 1/(1 + n_j) = 1$$

$$1 + \sqrt{n_1 n_2} \cdot \cos \alpha_{12} = 0 \qquad (3)$$

$$1 + \sqrt{n_1 n_3} \cdot \cos \alpha_{13} = 0$$

$$1 + \sqrt{n_2 n_3} \cdot \cos \alpha_{23} = 0$$

Sistemul de ecuații neliniare (3) se poate aduce în final la o ecuație de gradul patru în funcție de unul din parametrii de hibridizare, care se rezolvă prin una dintre metodele uzuale din algebră.

În chimia silicaților și compușilor oxidici sînt mai frecvente situațiile în care există orbitali hibridizați echivalenți, în unități structurale de tipul AX_3Y, AX_2Y_2 sau AX_2YZ. În aceste cazuri se pot considera, de exemplu, condițiile suplimentare: $n_1 = n_2 = n_3$, $n_1 = n_2$ și $n_3 = n_4$, respectiv $n_1 = n_2$.

În aceste cazuri particulare, sistemul (3) devine:

— pentru o structură a orbitalilor de tipul AX_3Y:

$$n_1 = n_2 = n_3$$

$$\frac{3}{1 + n_1} + \frac{1}{1 + n_4} = 1 \qquad (4)$$

$$n_1 = -\frac{1}{\cos \alpha_{11}}$$

Soluția sistemului (4) se scrie:

$$n_1 = n_2 = n_3 = -\frac{1}{\cos \alpha_{11}}$$

$$n_4 = -\frac{3 \cos \alpha_{11}}{1 + 2 \cos \alpha_{11}} \qquad (5)$$

— pentru structura orbitalilor AX_2Y_2:

$$n_1 = n_2$$

$$n_3 = n_4$$

$$\frac{2}{1 + n_1} + \frac{2}{1 + n_3} = 1 \qquad (6)$$

$$n_1 = -\frac{1}{\cos \alpha_{11}}$$

Rezolvarea sistemului (6) conduce la soluția:

$$n_1 = n_2 = -\frac{1}{\cos \alpha_{11}}$$

$$n_3 = n_4 = \frac{1 - 3 \cos \alpha_{11}}{1 + \cos \alpha_{11}} \qquad (7)$$

— pentru structura orbitalilor AX_2YZ:

$$n_1 = n_2$$

$$\frac{2}{1 + n_1} + \frac{1}{1 + n_3} + \frac{1}{1 + n_4} = 1$$

$$n_1 = -\frac{1}{\cos \alpha_{11}} \qquad (8)$$

$$1 + \sqrt{n_1 n_3} \cdot \cos \alpha_{13} = 1$$

Soluţia sistemului (8) este:

$$n_1 = n_2 = -\frac{1}{\cos \alpha_{12}}$$

$$n_3 = -\frac{\cos \alpha_{11}}{\cos^2 \alpha_{12}} \qquad (9)$$

$$n_4 = \frac{3 + 2\, n_3 + n_1}{n_1 n_3 - n_3 - 2}$$

În relaţiile (5), (7) şi (9) soluţiile explicite pentru parametri de hibridizare pot fi prezentate şi sub alte forme, respectiv, în funcţie şi de alte unghiuri. Acestea sînt, însă, echivalente cu relaţiile indicate, dacă se ţine cont de faptul că valoarea medie a unghiurilor formate între orbitali în cazul unei hibridizări asimetrice este egal cu valoarea unghiurilor corespunzătoare hibridizării simetrice [2].

Aplicaţii

În continuare se vor determina parametrii de hibridizare ai orbitalilor atomilor de siliciu şi de oxigen, în cazul unor compuşi silicatici din sistemul SiO_2—Na_2O. În aceşti compuşi siliciul prezintă patru orbitali de legătură hibridizaţi simetric (cazul SiO_2 pur) sau asimetric, iar oxigenul are doi orbitali de nelegătură şi doi orbitali de legătură (hibridizare tetraedrică nesimetrică de tipul AX_2Y_2).

În tabelul 2 se prezintă din literatură [3], pentru diverşi compuşi silicatici, valorile unghiurilor dintre diferiţi orbitali de legătură ai siliciului şi oxigenului, precizîndu-se, totodată, tipul de simetrie şi relaţia de calcul folosită pentru calculul parametrilor de hibridizare.

Pe această bază s-a trasat în figura 2 variaţia valorilor parametrilor de hibridizare pentru orbitalii siliciului care formează legături cu oxigenii puntaţi (de tip Si—*Op*—Si), în funcţie de ponderea molară a Na_2O.

Analog, în figura 3 s-a reprezentat acelaşi tip de variaţie pentru orbitalii de legătură ai oxigenului — curba *1* —, respectiv, de nelegătură — curba *2*.

Pe baza graficelor din figura 2 şi 3 se pot trage următoarele concluzii:

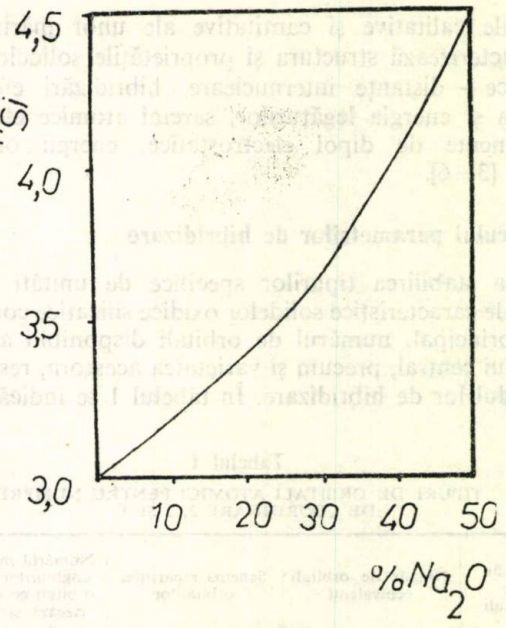


Fig. 2. Valorile parametrilor de hibridizare — *n* — pentru orbitalii siliciului în funcţie de % Na_2O.

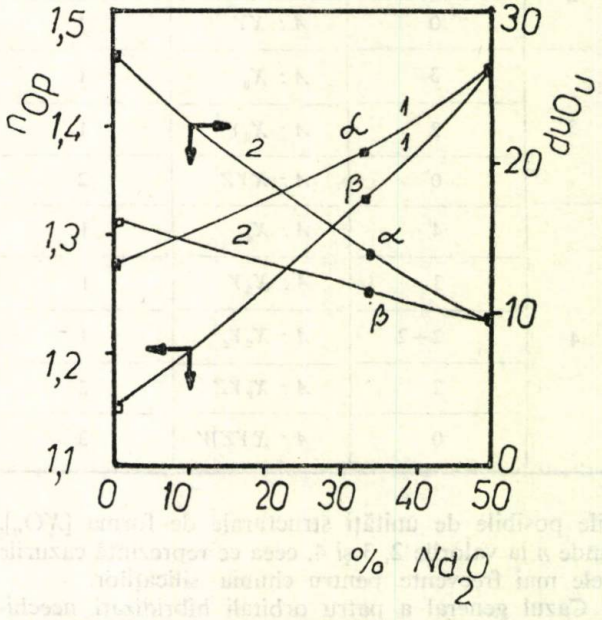


Fig. 3. Valorile parametrilor de hibridizare — *n* — pentru orbitalii oxigenului în funcţie de % Na_2O:
1 — oxigen puntat, *Op*; *2* — oxigen neparticipant, (*Onp*); ■ : α — cuarţ; □ : α — cristobalit.

Tabelul 2

CARACTERISTICI GEOMETRICE ALE UNOR COMPUŞI SILICATICI

Compusul	Unghiuri grd.		Tip de hibridizare pentru orbitalii siliciului	Relaţia de calcul a lui *n*	Unghi	Tip de hibridizare pentru orbitalii oxigenului	Relaţia de calcul a lui *n*
	O_p–Si–O_p	O_p–Si–O_{np}			Si–O_p–Si		
α-cuarţ	109,5	109,5	AX_4	—	142°	AX_2Y_2	(7)
α-cristobalit	109,5	109,5	AX_4	—	150°	AX_2Y_2	(7)
α-$Na_2O.2SiO_2$	105,4	113	AX_3Y	(5)	139°	AX_2Y_2	(7)
ß-$Na_2O.2SiO_2$	105	115	AX_3Y	(5)	137°	AX_2Y_2	(7)
$Na_2O.SiO_2$	103	117	AX_2Y_2	(7)	133,7°	AX_2Y_2	(7)

— orbitalii atomului de siliciu din legăturile Si—O*p*—Si prezintă o hibridizare de tranziție de tip sp^3 spre p^3, tot mai accentuată pe măsură ce procentul de oxid alcalin crește în sistemul SiO_2—Na_2O. În același timp, orbitalii care participă la legături chimice cu oxigenul nepuntat, de forma Si—O_{np} . . .Na, prezintă hibridizări apropiate de sp^2;

— orbitalii de legătură ai oxigenului prezintă o hibridizare intermediară sp—sp^2, tranziția fiind mai accentuată cînd se face trecerea de la SiO_2 spre metasilicatul de sodiu:

— în același timp, orbitalii neparticipanți ai oxigenului prezintă un accentuat caracter *p* pentru ponderi molare ale Na_2O cuprinse între 0 și 50%, deși pentru ei se înregistrează o creștere a ponderii caracterului *s* de la SiO_2 la $Na_2O \cdot SiO_2$.

Bibliografie

1. RADU, D., Rev. Chim. (București), 33, nr. 2, 1983, p. 147.
2. JULG, A., Chimie cuantică", Ed. Științifică. București, 1971.
3. BALTĂ, P. și BALTĂ, E., „Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State", Ed. Academiei R.S.R., București, Abacus Press, Kent, 1976.
4. RADU, D., Rev. Chim. (București), 36, nr. 10, 1985, p. 921.
5. RADU, D., Comunicare la Conferința de chimie și inginerie chimică, București, 1983.
6. MOLDOVEANU, A. și SAVIN, A., „Aplicații în chimie ale metodelor semiempirice de orbitali moleculari,", Ed. Academiei R.S.R., București, 1980.
7. VOLCEANOV, A. și BĂRBULESCU, A., Rev. Roumaine Chim., 27, nr. 11—12, 1982, p. 1 099.

Intrat în redacție: 23.IV.1986.

Bibliografia la articolul, „Sinteza și caracterizarea unor noi derivați ai (+) — și (—) — carvonei" de F. Cornea, O. Maior, I. Baciu, Nabil Hussein el Sayed de la pag. 570.

1. MARKOVA, Iu. V., MAKEEVA, D., OSTROUMOVA, N. G., LEBEDEVA, V. I., SCIUKINA, M. N. și PERSIN, G. N., Him. farm. J. 1969, nr. 1. p. 13.
2. MESCHERIAKOVA, L. M., ORLOVA, E. K., SENOVA, Z. P., MOCHALOVA, O. A., SPERANSKAIA, N. P., BUROV, Iu. V. și ZAGOREVSKI, V. A., Him. farm. J. XII, nr. 4, 1978, p. 50.
3. MARKOVA, Iu. V., OSTROUMOVA, N. G., ZENKOVA, L. N. și SCIUKINA, M. N. Zhur. Org. Himii, 2, 1966, p. 239.
4. TESTA, E., NICOLAUS, B. J. R., MARIANI, L. și PAGANI, G., Helv. Chim. Acta, 46, 1963, p. 766.
5. ADOLF, H., Brevet S.U.A. 3491832 1976,-C.A. 86, 1976, 5155.
6. KATO, T., GOTO, Y., și CHIBA, T. J. Pharm. Soc. Japan, 86, 1966, 1022, C.A. 66, 1967, 85680.
7. CHIMIAK, A. și KOLSA, T., Bull. Acad. Polonaise. Sci. XXII, 1974, p. 195.
8. IGLESIAS, D. A. și RETMAR, J. A., Rev. ital. E.P.P.O.A.S.C.A. LVII, 1975, 210.
9. REITSEMA, R. H., J. Org. Chem., 23, 1958, p. 2 028.
10. WALLACH, O., Ann. 305, 1899, p. 324.
11. ROYALS, E. E. și HORNE, S. E., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 5 856.

Intrat în redacție: 15.XI.1986.

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A 2-CLOR-4,6-BIS-(ETILAMINO)-S-TRIAZINEI

Brevet R.S.R. nr. 89307

Produsul conform invenției este utilizat în vederea obținerii unei compoziții erbicide ce se aplică în plantațiile de pomi și vii, pentru tratamente pre- și postemergente.

Procedeul de preparare a 2-clor-4,6-bis-(etilamino)-S-triazinei constă în tratarea clorurii de cianuril cu etilamină, în prezență de apă și xilen, ca mediu de reacție, și de hidroxid de sodiu, ca agent de neutralizare a acidului clorhidric rezultat din reacție. Pentru separarea 2-clor-4,6-bis-(etilamino)-S-triazinei împreună cu xilenul, în vederea condiționării mai departe a substanței active sub formă de suspensie emulsionată, în masa finală de reacție se introduce metanol în proporție de 9—10%, la temperatura de 40°C, cu agitare.

Avantajul procedeului constă în faptul că folosește aceeași cantitate de solvent organic și pentru sinteză și pentru condiționarea ulterioară, eliminîndu-se faza de recuperare a soluțiilor și de purificare. Necesită consumuri reduse de energie, datorită obținerii substanței active și produsului condiționat în același vas de reacție, eliminîndu-se fazele de filtrare, spălare, uscare, măcinare.

Dosar nr. 115982 Int.Cl.[3]: C07D251/12
Data înregistrării: 13.10.1984 Titular: Combinatul Petrochimic, Pitești.
Data publicării: 15.02.1986

IOANA JITARU
CORNELIA GURAN
MARIANA BICHER
MAGDALENA DINCULESCU
OLIMPIA MICU

Săruri de crom (III) obținute prin valorificarea unor soluții reziduale din industria acidului acetic

I. Sulfatul de crom (III) violet

C.Z.: 546.763'226:661.731

Se prezintă o metodă de obținere a sulfatului de crom (III) violet din soluții reziduale crom-acetice. Puritatea produsului obținut a fost verificată prin analiza chimică elementară, spectre electronice, spectre în IR și analiză termogravimetrică.

The new method of obtaining a violet chromium (III) sulphate from chromium acetic residual solutions is presented. The purity of the obtained product was verified by elementary chemical analyses, electronic and vibrational spectra and by thermodifferential analysis.

Описывается метод получения фиолетового сульфата хрома (III) из сточных хромуксусных растворов. Чистота полученного продукта проверялась с помощью элементарного химического анализа, электронных и ИК спектров, а также термогравиметрического анализа.

O rezervă de materii prime pentru producerea sărurilor de crom (III) o reprezintă reziduurile cu un conținut ridicat de crom, rezultate în procesele de sinteză organică, unde compușii cromului(VI) sînt utilizați ca oxidanți. Valorificarea acestor reziduuri nu este asigurată în toate cazurile [1—3].

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai larg care urmărește posibilitatea valorificării integrale a cromului sub forma unor săruri de crom(III) din soluțiile reziduale provenite din instalația de purificare a acidului acetic tehnic (unde anhidrida cromică este utilizată drept catalizator în procesul de oxidare a acetaldehidei la acid acetic).

În această primă notă sînt prezentate rezultatele cercetărilor care au urmărit obținerea din soluțiile reziduale crom-acetice a sulfatului de crom(III) violet, de calitate reactiv.

Sulfatul de crom(III) formează cristalohidrați verzi sau violeți, al căror conținut de apă a fost mult timp controversat.

Existența în soluții apoase a unui echilibru între sulfații verzi și cei violeți, de fapt a unui echilibru între diferiți sulfați complecși, ridică o serie de probleme legate de izolarea acestor două tipuri de sulfați.

Sulfații violeți, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 12-18$), se obțin prin mai multe metode:

— tratarea oxidului de crom hidratat uscat cu cantitatea exact necesară de acid sulfuric, cînd se formează în cursul unei săptămîni o masă gri-violet de $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17\ H_2O$ [4];

— reducerea anhidridei cromice cu alcool metilic în prezența HNO_3 concentrat, eliminarea la cald a excesului de alcool și de acid formic, tratarea cu H_2SO_4 la 10°C a soluției și spălarea cristalelor izolate cu acetonă, cînd se obține $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$ [5];

— tratarea la cald a oxidului de crom hidratat uscat cu HNO_3 concentrat, adăugare de H_2SO_4 50% și insolubilizarea sulfatului în alcool etilic [6].

Produșii cristalini puri se obțin prin recristalizare din apă sau dintr-un amestec de apă și alcool 1:1. Așa cum se observă, în toate cazurile se utilizează substanțe deshidratante, HNO_3 conc., H_2SO_4 conc. P_4O_{10}, care transformă sulfatul verde în violet, acesta din urmă putînd fi insolubilizat în alcool etilic.

Problema formulării sulfaților de crom(III) este extrem de complicată și mult controversată în literatura de specialitate [2, 7].

Conținutul în apă al sulfaților violeți, $12-18H_2O$, variază în funcție de condițiile de obținere și spălare a cristalelor. Sulfatul violet comercial are formula brută $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17\ H_2O$. Asemănarea între sulfatul violet și alaunul de crom în ceea ce privește culoarea și spectrul de absorbție, precum și faptul că din soluția de sulfat violet toți ionii SO_4^{2-} sînt precipitați cu $BaCl_2$, explică formularea ca $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot n\ H_2O$.

Sulfatul de crom(III) violet este materia primă pentru obținerea alaunilor de crom; are, de asemenea, utilizări în industria tananților și mordanților, în industria fotografică, precum și în laboratoarele de cercetare și uzinale.

Cercetarea experimentală întreprinsă a urmărit stabilirea etapelor, a parametrilor optimi care influențează fiecare etapă și în final elaborarea unui procedeu de laborator pentru obținerea sulfatului de crom(III) violet din soluții reziduale crom-acetice cu un conținut de 25% crom.

Valorificarea soluțiilor crom-acetice sub forma sulfatului de crom(III) violet s-ar putea realiza prin

Dr. chim. IOANA JITARU, dr. chim. CORNELIA GURAN, dr. chim. MARIANA BICHER, dr. chim. MAGDALENA DINCULESCU și dr. chim. OLIMPIA MICU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

oxidarea Cr(III) din soluția reziduală la crom(VI), urmată de o reducere a cromului(VI) la crom(III) în condițiile de sinteză a sulfatului. O astfel de valorificare, însă, ar fi laborioasă și scumpă, știut fiind faptul că metodele oxidative sînt mari consumatoare de energie. Din acest motiv, lucrarea propune un procedeu în care cromul rămîne în starea de oxidare (III), existentă în materia primă.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Conținutul în crom al soluției reziduale este 24,17% (determinare gravimetrică — metoda Rose [11]) iar densitatea soluției, 1,15 g/cm³.

1. OBȚINEREA OXIDULUI DE CROM HIDRATAT

A. Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ cu soluții amoniacale

a. *Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot x\ H_2O$ din soluții acetice*

Probe de soluție reziduală de cîte 1 ml s-au evaporat pe baia de nisip pînă aproape de sec, pentru eliminarea CH_3COOH liber și a celorlalți produși organici volatili; probele au fost diluate cu cîte 50 ml apă distilată, aduse la fierbere și tratate, pentru precipitarea $Cr_2O_3 \cdot x\ H_2O$, cu volume diferite de NH_4OH 12,5%, volume corespunzătoare *p*H-ului indicat. Probele conținînd precipitate au fost filtrate, precipitatul s-a spălat cu apă fierbinte și s-a calcinat pînă la constant în creuzete de porțelan cu capac. După răcire în exicator, a fost cîntărit și s-a calculat conținutul în crom (tabelul 1):

$$m_{Cr}^{3+} \text{ în 1 ml șlam} = 24{,}17 \cdot \frac{1 \cdot 1{,}15}{100} = 0{,}278 \text{ g } Cr^{3+}$$

Tabelul 1

RANDAMENTUL REACȚIEI DE PRECIPITARE A $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ DIN SOLUȚII ACETICE CU NH_4OH 12,5 %

*p*H-ul de pp.	$Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ g	Cr^{3+} pp g	Cr^{3+} rămas în soluție g	$\eta\ Cr^{3+}$, %
4	—	—	0,278	0
5	—	—	0,278	0
6	—	0,0642	0,1790	35,90
7	0,2086	0,1429	0,1352	51,36
8	0,1478	0,1012	0,1768	36,40
9	—	—	0,278	0

factorul de transformare gravimetric = 0,6845

$$m_{Cr}^{3+} = m_{\text{oxid de crom}} \cdot 0{,}6845$$

$$\eta_{Cr}^{3+} = [m_{Cr}^{3+} \text{ ppt.} / m_{Cr}^{3+} \text{ șlam}] \cdot 100\%.$$

b. *Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot x\ H_2O$ din soluții sulfurice*

Probe de soluție reziduală de cîte 1 ml au fost tratate, după îndepărtarea CH_3COOH liber, cu cîte 1 ml soluție H_2SO_4 10% și evaporate pe baie de nisip pînă aproape de sec. Probele au fost reluate cu cîte 50 ml apă distilată, aduse la fierbere și precipitate cu NH_4OH 12,5%, realizîndu-se *p*H-uri diferite de precipitare; precipitatele obținute au fost filtrate cu apă fierbinte, uscate și calcinate la Cr_2O_3 verde. Calcinatele au fost cîntărite și s-au determinat randamentele reacțiilor de precipitare ale Cr(III) din soluțiile reziduale (tabelul 2).

Tabelul 2

RANDAMENTUL REACȚIEI DE PRECIPITARE A $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ DIN SOLUȚII SULFURICE 10% CU NH_4OH 12,5%

*p*H-ul de pp	$Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ g	Cr^{3+} pp g	Cr^{3+} rămas în soluții, g	$\eta\ Cr^{3+}$, %
5,5	0,3900	0,2670	0,0136	73,40
6	0,3884	0,2657	0,0123	95,50
6,5	0,3933	0,2691	0,0089	96,79
7	0,3906	0,2674	0,0098	96,47
8	0,3906	0,2674	0,0106	96,18
4,5	0,1756	0,1201	0,9098	13,20

c. *Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot x\ H_2O$ din soluții clorhidrice*

Probe de soluție reziduală de cîte 1 ml au fost tratate, după eliminarea CH_3COOH liber, cu cîte 3 ml HCl 10% și evaporate pînă aproape de sec; au fost apoi diluate cu cîte 50 ml apă distilată și aduse la fierbere. Oxidul de crom hidratat a fost apoi precipitat cu NH_4OH 12,5% la valori diferite ale *p*H. Precipitatul astfel obținut a fost spălat, filtrat, uscat, calcinat și cîntărit. Randamentele reacției de precipitare a oxidului hidratat de crom(III) din soluții clorhidrice sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

RANDAMENTUL REACȚIEI DE PRECIPITARE A $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ DIN SOLUȚII CLORHIDRICE

*p*H-ul de pp	$Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ g	Cr^{3+} pp g	Cr^{3+} rămas în soluții g	$\eta\ Cr^{3+}$ %
6	0,3754	0,2568	0,2569	92,4
6,5	0,4004	0,2739	0,2740	98,6
7	0,3981	0,2724	0,2724	98,0
7,5	0,3853	0,2636	0,2711	97,2
8	0,3876	0,2652	0,2652	95,54
9	0,3323	0,2273	0,3106	73,20

B. Filtrarea și spălarea precipitatului de $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$

Patru probe de cîte 1 ml soluție reziduală au fost aduse pînă aproape de sec și reluate cu cîte 3 ml soluție HCl 10% și 50 ml apă distilată. Din aceste soluții, $Cr_2O_3 \cdot x\ H_2O$ a fost precipitat cu NH_4OH 12,5% la *p*H = 6,5.

Fiecare precipitat separat prin filtrare a fost spălat cu apă fierbinte volumul apei de spălare variind ca în tabelul 4. După calcinarea la constant, în aceleaşi

Tabelul 4

VERIFICAREA PURITĂŢII PRECIPITATULUI DE $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$

Proba	Vol probă: vol. apă spălare	Cl^-	Fe^{3+}
1	1:1	0,008	0,006
2	1:3	0,002	0,005
3	1:4	0,001	0,004
4	1:5	0,001	0,003

condiţii, s-au obţinut 4 probe de Cr_2O_3, în care s-au analizat Cl^- (prin titrare nefelometrică) şi Fe^{3+} (prin spectrografie de absorbţie atomică).

2. OBŢINEREA SULFATULUI DE CROM (III) VIOLET

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu un refrigerent ascendent, un sistem de agitare mecanică şi un sistem de dozare, se introduc 5 g oxid de crom hidratat uscat (ca în condiţiile indicate), 8,9 ml HNO_3 şi 12,5 ml apă distilată.

Amestecul de reacţie se fierbe timp de 15 min., sub agitare continuă. La soluţia crom-azotat obţinută şi răcită cu gheaţă, se adaugă 4 ml H_2SO_4 conc., 15 ml apă, sub agitare continuă, şi, la sfîrşit, continuîndu-se agitarea, 120 ml alcool etilic 70%. Viteza de adăugare a alcoolului este de 40 picături/min.

Precipitarea sulfatului violet survine instantaneu, din soluţia verde închis, înainte de a se adăuga 1/2 din cantitatea de alcool etilic.

Sulfatul de crom(III) violet se filtrează la vid şi se spală foarte bine cu alcool etilic recuperat, din soluţia-mumă. Sulfatul se usucă apoi în etuvă la 40°C, timp de 2 h. Avîndu-se în vedere cantitatea mare de alcool care se adaugă pentru insolubilizarea şi spălarea sulfatului de crom(III), este necesară recuperarea alcoolului din filtrat prin distilare simplă şi reutilizarea acestuia în noi spălări.

3. ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ

În vederea stabilirii conţinutului în crom al materiei prime (soluţia reziduală crom-acetică), al produsului intermediar, oxidul de crom hidratat, al produsului finit, sulfatul de crom(III) violet, s-a realizat analiza gravimetrică a Cr(III) prin metoda Rose.

Anionul SO_4^{2-} s-a determinat gravimetric cu $BaCl_2$, iar K^+, sub formă de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

4. ANALIZA SPECTRALĂ ÎN IR

A fost executată pe probe solide de oxid de crom hidratat, uscat la 40°C, timp de 6 h.

Spectrele în IR au fost înregistrate la spectrofotometrele IR — 71 — R.D.G. şi, respectiv UR — 20 Zeiss Yena, în pastilă de KBr.

5. SPECTRE ELECTRONICE

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate la temperatura camerei, folosindu-se un spectrofotometru Carl Zeiss Yena VSU 2G, iar ca material de referinţă, MgO.

6. ANALIZA TERMODIFERENŢIALĂ

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a fost efectuată la un derivatograf P ulik- Paulik- Erdey (R. P. Ungară) cu înregistrare concomitentă a curbelor T, GT, GTD şi ATD. Domeniul de temperatură folosit: 20—800°C.

Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire 10°C/min, sensibilitatea sistemului de încălzire 100 mg şi proba-standard folosită, Al_2O_3 calcinat.

II. REZULTATE ŞI DISCUŢII

Procedeul propus de obţinere a sulfatului de crom(III) violet din soluţiile reziduale crom-acetice cuprinde două etape importante:

— obţinerea oxidului de crom hidratat din soluţia reziduală;

— obţinerea sulfatului de crom(III) violet din oxidul de crom hidratat.

Prima etapă a procedeului, izolarea oxidului hidratat de crom din soluţia reziduală, apare ca absolut necesară din mai multe considerente:

— compuşii organici rezultaţi în procesul de oxidare incompletă a acetaldehidei, compuşi care există în soluţia reziduală şi acetaţii complecşi de crom(III) solubili, foarte stabili, prezenţi în soluţiile reziduale îmbătrînite, împiedică formarea sulfatului de crom violet, făcînd necesară izolarea cromului din soluţiile reziduale sub forma altui compus insolubil;

— numai prin tratarea oxidului hidratat de crom cu acid sulfuric se poate obţine, în anumite condiţii, sulfatul de crom(III) violet;

— oxidul hidratat de crom(III) poate constitui materia primă şi pentru obţinerea altor compuşi de crom(III) sub forma cărora este posibilă valorificarea soluţiilor reziduale crom-acetice (fig. 1).

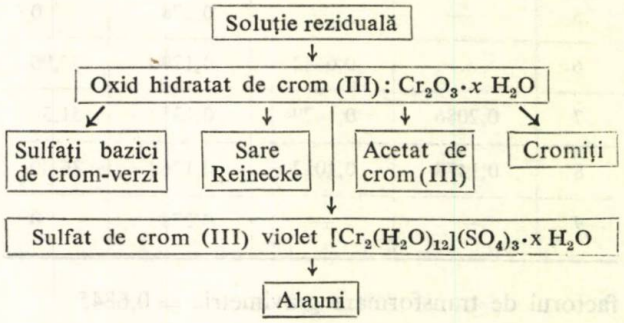


Fig. 1. Valorificarea soluţiilor reziduale crom-acetice.

1. OBŢINEREA OXIDULUI HIDRATAT DE CROM

A. Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ cu soluţii amoniacale

Proprietăţile oxidului hidratat de crom (aspectul, culoarea, puritatea, conţinutul în apă, proprietăţile

chimice generale, în special, dizolvarea în acizi) depind în mare măsură de: natura şi concentraţia soluţiei de crom(III) din care se face precipitarea; natura şi concentraţia reactivului de precipitare, temperatura şi timpul de reacţie, viteza de adăugare a reactivului de precipitare, ordinea de adăugare a reactanţilor [2, 7].

Din acest motiv, în separarea oxidului hidratat de crom(III) din soluţia crom-acetică s-au urmărit realizarea condiţiilor optime de precipitare şi obţinerea unor parametri: temperatură, timp de reacţie, *p*H de precipitare, cantitatea de reactiv necesară.

S-a considerat că dintre reactivii de precipitare indicaţi de literatura de specialitate cel mai potrivit este amoniacul. În condiţiile de precipitare cu soluţii amoniacale 12,5% s-a urmărit stabilirea naturii soluţiei sării de crom(III) (soluţie acetică, sulfurică sau clorhidrică) din care să se poată precipita, cu randamente maxime, oxidul hidratat de crom(III). S-a urmărit, de asemenea, *p*H-ul optim de precipitare.

Randamentele reacţiei de precipitare a cromului din soluţiile reziduale crom-acetice, crom-sulfurice sau crom- clorhidrice, în funcţie de *p*H, sînt prezentate în tabelele 1—3.

a. *Precipitarea din soluţii acetice*

Din soluţia reziduală crom-acetică, oxidul hidratat de crom (III) nu poate fi precipitat în condiţii avantajoase; precipitarea este incompletă şi intervalul de *p*H de precipitare este redus. Această constatare experimentală se poate datora faptului că anionul acetat şi ceilalţi compuşi organici existenţi în soluţia reziduală blochează cromul (III) sub forma unor combinaţii complexe stabile, solubile, care nu se distrug la fierbere şi nici nu hidrolizează prin diluare.

Din tabelul 1 se observă că precipitarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ din soluţiile reziduale acetice este incompletă, iar valorificarea integrală a cromului în asemenea condiţii nu este posibilă. Din acest motiv, au fost necesare: distrugerea acetaţilor complecşi, îndepărtarea anionului acetat şi schimbarea mediului de reacţie. Acest lucru s-a realizat prin fierberea soluţiei reziduale timp de 60 min. cu un alt acid, mai puţin volatil şi al cărui anion are o capacitate de coordinare mai redusă faţă de cromul (III).

b. Precipitarea din soluţii sulfurice

Din tabelul 2 se observă că precipitarea oxidului de crom (III) cu soluţii amoniacale 12,5% din soluţii sulfurice 10% se realizează cu randamente bune într-un domeniu larg de *p*H.

În aceste condiţii, se formează, însă, un oxid hidratat de crom, care conţine, foarte probabil, în componenţa sa anionul SO_4^{2-} legat de crom, (sulfaţi bazici de crom), fapt pus în evidenţă prin analiza spectrală în IR (fig. 3, curba *1*). În spectrul în IR al oxidului hidratat de crom (III) izolat din soluţii sulfurice se observă, alături de benzile caracteristice apei de cristalizare (ν_{OH} şi δ_{HOH}), şi benzi caracteristice SO_4^{2-} legat foarte probabil în punte (sulfaţi bazici de crom) [8].

Această constatare explică de ce oxidul hidratat de crom (III) obţinut din soluţii sulfurice nu conduce la randamente bune de sulfat de crom violet.

c. *Precipitarea din soluţii clorhidrice*

Datele din tabelul 3 arată că precipitarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ cu soluţii amoniacale 12,5% din soluţii crom-clorhidrice 10% se realizează într-un interval de $pH = 6-8$ şi este aproape integrală (se formează o cantitate suficientă de NH_4Cl necesară floculării precipitatului coloidal de $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$).

Spectrul în IR al $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ obţinut din soluţii clorhidrice (fig. 2, curba *2*) conţine doar frecvenţe caracteristice apei de cristalizare.

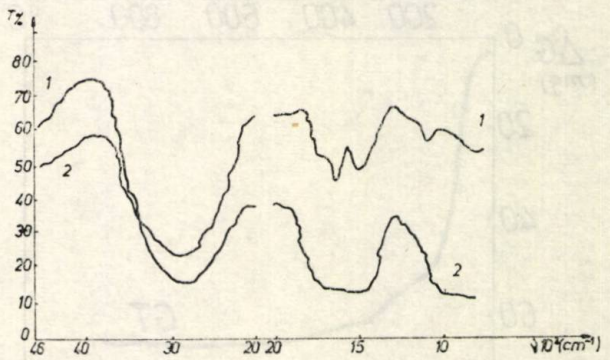


Fig. 2. Spectrele în IR ale:
1) $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ izolat din soluţii sulfurice 10%;
2) $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ izolat din soluţii clorhidrice 10%.

Ţinînd seama, pe de o parte, de faptul că Ps al $Fe(OH)_2$ ($4{,}8 \cdot 10^{-16}$) este mai ridicat decît cel al $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ ($7 \cdot 10^{-31}$), iar pe de altă parte că *p*H-ul la care $Fe(OH)_2$ precipită integral la o concentraţie în ioni Fe(II) $= 10^{-2}$ m este de 9,2, este de presupus că în condiţiile de precipitare indicate eventualele impurităţi de Fe(II) provenite din anhidrida cromică nu se vor separa cu oxidul hidratat de crom.

B. Filtrarea şi spălarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$

În laborator, filtrarea s-a efectuat prin hîrtie bandă albă, iar spălarea s-a executat cu apă caldă. O spălare cu un volum de apă corespunzător raportului volum probă: volum apă de spălare = 1 : 3 este necesară pentru îndepărtarea ionilor impurificatori (Cl, Fe^{3+}) (tabelul 4).

C. Uscarea oxidului hidratat de crom (III)

În etapa următoare de obţinere a sulfatului de crom violet, se utilizează oxidul hidratat de crom uscat.

Pentru a stabili conţinutul în apă şi stabilitatea termică a $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ obţinut, precum şi pentru a determina temperatura de uscare optimă a acestuia, s-a realizat analiza termogravimetrică, şi termodiferenţială a unei probe de oxid uscat la temperatura camerei, în aer, timp de patru zile (fig. 3).

Din analiza curbelor termogravimetrice şi termodiferenţiale se observă:

— lipsa unor efecte termice sensibile, însoţite de modificări de masă pînă la 70°C;

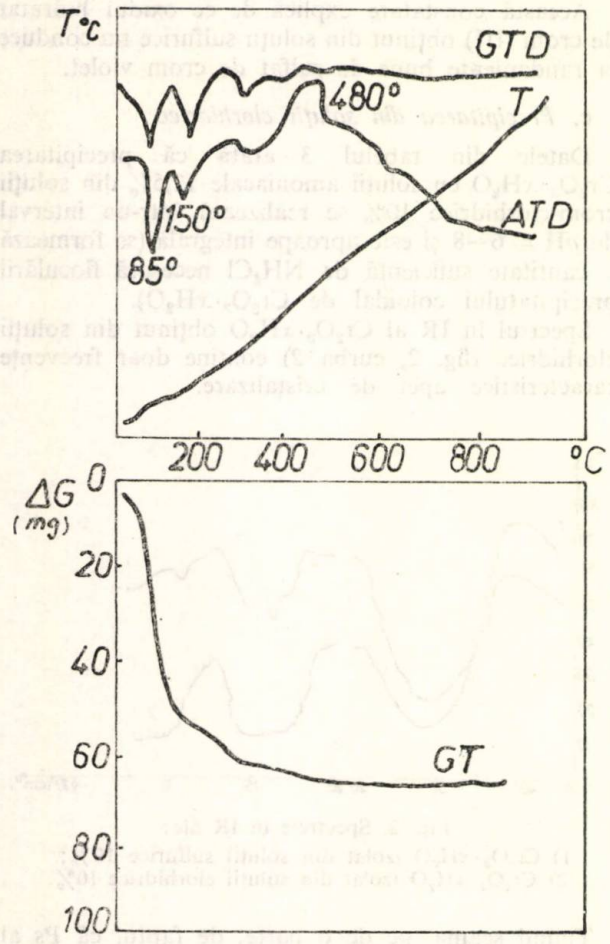


Fig. 3. Analiza termică pentru:
1) $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ uscat la aer timp de 4 zile;
2) $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ uscat la 40°C timp de 6 ore.

— prezența a două endoefecte (curba ATD) însoțite de pierderi de masă în intervalul de temperatură de 70—450°C, precum și a unui exoefect la $\approx$ 470°C, fără pierdere în greutate, datorat foarte probabil trecerii oxidului de crom din stare amorfă în stare cristalină;

— peste 550°C, curba GT nu mai înregistrează modificări, produsul final al descompunerii termice fiind foarte probabil Cr_2O_3.

Din analiza termică efectuată s-a stabilit că oxidul de crom (III) obținut are în constituție $\approx$ 13 molecule de apă. De asemenea, lipsa unor efecte termice însoțite de modificări de masă pînă la 70°C permite uscarea produsului la temperaturi mai ridicate decît temperatura camerei, într-un timp mai scurt. În acest sens, uscarea s-a efectuat la etuvă, la 40°C timp de 6 h.

2. OBȚINEREA SULFATULUI DE CROM(III) VIOLET

Sulfatul de crom violet, cu formula $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ($x = 12—18$), este un produs care se obține în condiții stricte de sinteză. Dacă nu este respectată una dintre condiții, în special cele de agitare, viteza de adăugare a reactanților și natura mediului din care se extrage, sinteza conduce la sulfați verzi.

Inițial s-a încercat sinteza sulfatului prin dizolvarea oxidului hidratat obținut în condițiile prezentate anterior în soluții de H_2SO_4 de diverse concentrații și agitare puternică. Ca urmare a faptului că în soluții sulfurice de oxid hidratat de crom se formează greu ionii $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, absolut necesari izolării sulfatului violet, din aceste încercări s-au obținut sulfați verzi. Se impune, deci, ca o necesitate obiectivă tratarea oxidului de crom hidratat cu un acid al cărui anion are o capacitate de coordinare mai slabă, pentru a permite trecerea Cr(III) în soluție sub forma $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Într-o serie a afinității crescînde față de Cr(III) a:

$$ClO_4^- < NO_3^- < Cl^- < SO_4^{2-} < SO_3^{2-} < CNS^- < HCOO^- < CH_3COO^- < \text{succinat} < \text{tartrat} < \text{glicolat} = \text{lactat} < \text{ftalat} < \text{maleat} < \text{malonat} < \text{citrat} < C_2O_4^{2-} < OH^-$$ [6], poziția anionului NO_3^- indică o afinitate mică față de crom(III). Din acest motiv s-a considerat necesară dizolvarea oxidului hidratat în HNO_3 și apoi adăugarea H_2SO_4 pentru izolarea sulfatului violet, conform metodei Löwell [6].

În consecință, sulfatul violet de crom (III) a fost obținut în două etape:

— dizolvarea oxidului hidratat de crom într-o soluție de HNO_3 35% la temperatura de 100°C, sub agitare continuă;

— izolarea din soluție, după răcire, a sulfatului violet prin adăugarea, sub agitare continuă, a unei soluții de H_2SO_4 20% și a unei cantități de alcool etilic 70%, cu un debit de 40 picături/min. (în soluția conținînd, în echilibru, sulfați verzi și violeți se adaugă alcool etilic, cu scopul de a insolubiliza sulfatul violet, alcoolul avînd și rolul de deshidratant. Sulfatul de crom este filtrat, spălat cu alcool, uscat în etuvă la 35°C, timp de 2 h.

În tabelul 5 este prezentat randamentul reacției de precipitare a sulfatului violet de crom (III) în funcție de cantitățile de H_2SO_4 20% și alcool etilic adăugate.

Tabelul 5

RANDAMENTELE DE OBȚINERE A SULFATULUI VIOLET DE Cr (III)

$Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ g	Volum alcool, ml	Sulfat violet, g	Cr^{3+} în oxid, g	Cr^{3+} în sulfat, g	η Cr^{3+}, %
2,5	60	4,6532	0,9844	0,6762	68,7
2,5	60	4,6752	0,9844	0,6802	69,1
2,5	40	4,3275	0,9844	0,6437	65,4
2,5	40	4,3823	0,9844	0,6447	65,5
2,5	20	1,8070	0,9844	0,2283	25,7
2,5	20	1,6313	0,9844	0,2283	23,2

Așa cum se vede din tabel, compusul se obține cu un randament de $\approx$ 65%. Prin mărirea cantității de alcool se obțin randamente și mai mari.

În urma cercetărilor experimentale efectuate, din analiza rezultatelor obținute în diferite etape ale procesului s-a ajuns la elaborarea unui procedeu de obținere a sulfatului de crom violet care folosește ca materie primă soluțiile reziduale din industria acidului acetic.

Procedeul cuprinde etapele:

— eliminarea acidului acetic liber prin distilare simplă;

— precipitarea oxidului hidratat de crom din soluții clorhidrice cu soluție de NH_4OH 12,5%, la temperatura de fierbere, cu un randament de precipitare de 98,6%; filtrarea, spălarea cu apă caldă și uscarea în etuvă la 40°C, timp de 6 h;

— dizolvarea oxidului hidratat în soluții de HNO_3 50% la temperatura de fierbere;

— separarea sulfatului de crom violet, prin adăugare sub agitare puternică a unei soluții de H_2SO_4 25% și de alcool etilic, cu o viteză de adăugare de 40 picături/min;

— filtrarea, spălarea cu alcool etilic recuperat și uscarea în etuvă la 40°C, timp de 2 h, a sulfatului de crom violet.

În tabelul 6 sînt prezentați parametrii obligatorii, iar în figura 4, schema fluxului tehnologic al procesului de obținere a sulfatului de crom violet din soluții reziduale crom-acetice.

Tabelul 6

PARAMETRII OBLIGATORII ÎN PROCESUL DE OBȚINERE A SULFATULUI VIOLET DE CROM (III)

Operația	Temperatura °C	pH	Raport molar
Distilarea acidului acetic liber	118,1	—	—
Atacul soluției reziduale cu HCl 10%	80—100	1	Cr(III):HCl = =1:1,5 10%
Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	80—90	6,5	Cr(III):NH_4OH 12,5%=1:2,5
Spălarea cu apă distilată a precipitatului	70	—	vol. apă spălare: vol. soluție =1:3
Atacul $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ cu HNO_3 50%	100	1	Cr(III):HNO_3 50%=1:4
Precipitarea $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17\ H_2O$	30	1—1,5	Cr(III):H_2SO_4 25% = 1:1,5
Spălarea cu alcool etilic a sulfatului violet	25	—	vol. sol. alcoolică: vol. sol. sulfat violet = 1,5:1

3. ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A SULFATULUI DE CROM VIOLET

Produsul obținut a fost caracterizat prin analiză chimică elementară, spectre în IR, spectre electronice și analiză termogravimetrică.

Din analiza curbelor termogravimetrice și termodiferențiale (fig. 5) se observă următoarele:

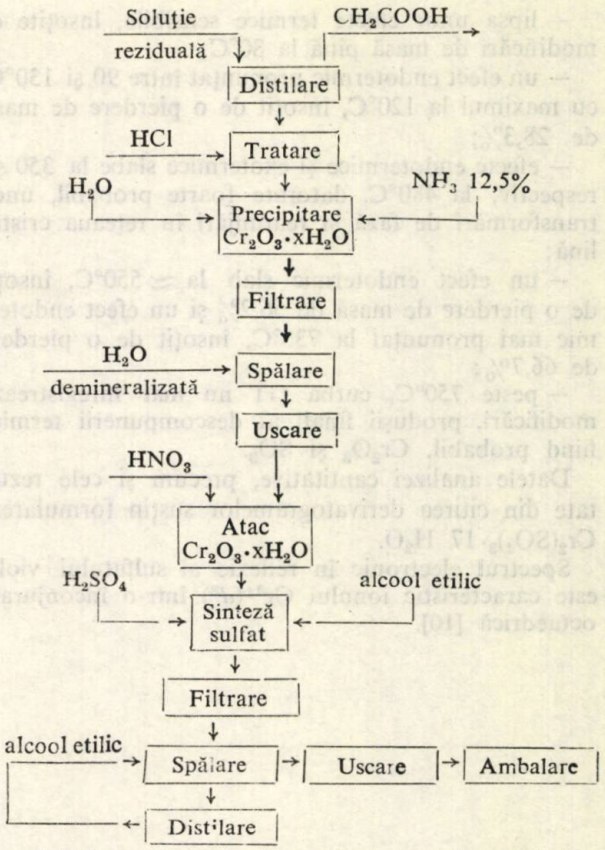


Fig. 4. Schema fluxului tehnologic al sintezei sulfatului de Cr(III) violet din soluții reziduale crom-acetice.

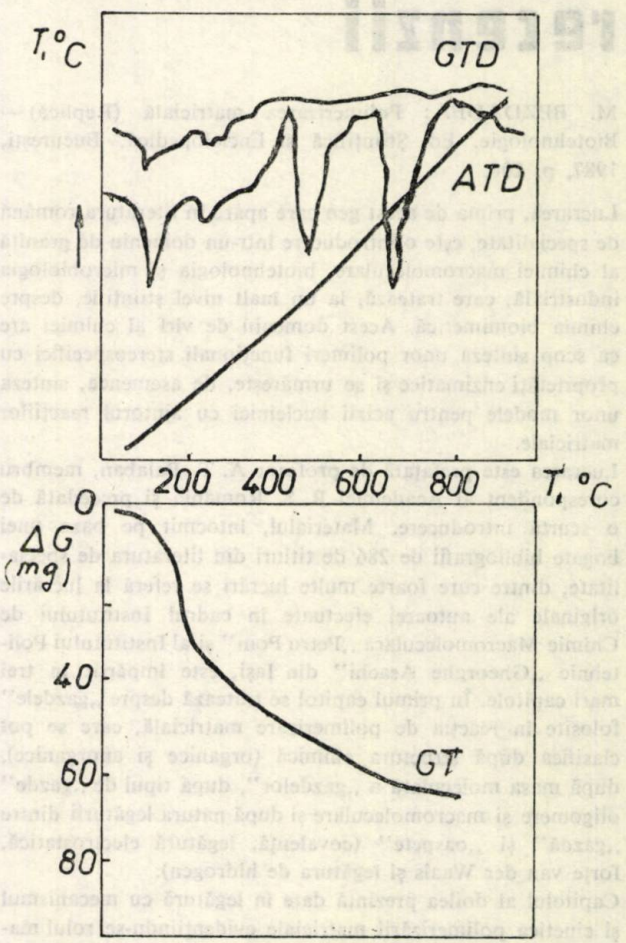


Fig. 5. Derivatograma sulfatului de crom (III) violet.

— lipsa unor efecte termice sensibile, însoţite de modificări de masă pînă la 80°C;

— un efect endotermic pronunţat între 90 şi 130°C, cu maximul la 120°C, însoţit de o pierdere de masă de 28,3%;

— efecte endotermice şi exotermice slabe la 350 şi, respectiv, la 480°C, datorate foarte probabil, unor transformări de fază şi rearanjări în reţeaua cristalină;

— un efect endotermic slab la $\approx$ 550°C, însoţit de o pierdere de masă de 56,2% şi un efect endotermic mai pronunţat la 735°C, însoţit de o pierdere de 66,7%;

— peste 750°C, curba GT nu mai înregistrează modificări, produşii finali ai descompunerii termice fiind probabil, Cr_2O_3 şi SO_3.

Datele analizei cantitative, precum şi cele rezultate din citirea derivatogramelor susţin formularea: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17\ H_2O$.

Spectrul electronic în reflexie al sulfatului violet este caracteristic ionului $Cr^{3+}(d^3)$ într-o înconjurare octaedrică [10].

Prezenţa în spectrul în IR al sulfatului a frecvenţelor caracteristice, atît apei de coordinaţie, cît şi apei de cristalizare, pledează pentru o formulare de tipul $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ [8].

Bibliografie

1. WINNACKER, K. şi KUCHLER, L. ,,Tehnologia chimică anorganică", II, Ed. Tehnică Bucureşti, 1962, p. 365.
2. * * * ,,Chrom", Teil B, Gmelins Handbuch, Ed. a VII-a, 1962, p. 52.
3. ABERBUCH, T. D. şi PAVLOV, P. G. ,,Tehnologia compuşilor cromului". Ed. Himia, Leningrad, 1973, p. 247.
4. HIGHLEY, G. O., J. Am. Chem. Soc., 26, 1904, p. 613.
5. KRAUSS, F. şi WEYER, P., Z .anorg. Chem., 179, 1929, p. 413.
6. LÖWEL, P., J. Pharm. Chem., 4, 1945, p. 321.
7. PASCAL, P., ,,Nouveau traité de chimie minérale", XIV, Masson et Cie, Paris, 1959, p. 170, 318.
8. NAKAMOTO, K., ,,Infrared spectra of Inorganic Coordination Compounds", Wiley Interscience New York, London, Sydney, Toronto, 1970, p. 253.
9. * * * ,,Mellor's Modern Inorganic Chemistry".
10. LEVER, A, B, P.,,,Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Publishing Company, Amsterdam — London — New Yor, 1968, p. 265.
11. MACAROVICI, C., ,,Analiza chimică cantitativă anorganică", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1979.

Intrat în redacţie: 7.XI.1986.

recenzii

M. BEZDADEA: Polimerizarea matricială (Replică) — Biotehnologie. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987, p. 206.

Lucrarea, prima de acest gen care apare în literatura română de specialitate, este o introducere într-un domeniu de graniţă al chimiei macromoleculare, biotehnologia şi microbiologia industrială, care tratează, la un înalt nivel ştiinţific, despre chimia biomimetică. Acest domeniu de vîrf al chimiei are ca scop sinteza unor polimeri funcţionali stereospecifici cu proprietăţi enzimatice şi se urmăreşte, de asemenea, sinteza unor modele pentru acizii nucleinici cu ajutorul reacţiilor matriciale.

Lucrarea este prefaţată de profesor A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R. S. România şi precedată de o scurtă introducere. Materialul, întocmit pe baza unei bogate bibliografii de 286 de titluri din literatura de specialitate, dintre care foarte multe lucrări se referă la lucrările originale ale autoarei efectuate în cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară ,,Petru Poni" şi al Institutului Politehnic ,,Gheorghe Asachi" din Iaşi, este împărţit în trei mari capitole. În primul capitol se tratează despre ,,gazdele" folosite în reacţia de polimerizare matricială, care se pot clasifica după structura chimică (organice şi anorganice), după masa moleculară a ,,gazdelor", după tipul de ,,gazde" oligomere şi macromoleculare şi după natura legăturii dintre ,,gazdă" şi ,,oaspete" (covalenţă, legătură electrostatică, forţe van der Waals şi legătura de hidrogen).

Capitolul al doilea prezintă date în legătură cu mecanismul şi cinetica polimerizării matriciale evidenţiindu-se rolul matricii şi naturii interacţiunilor dintre matrici şi monomer.

După cum se cunoaşte macromoleculele biologice sînt construite după o regulă strictă în dispunerea unităţilor din lanţ cît şi la repartiţia uniformă a maselor macromoleculare. Această precizie se poate mări în procesul de polimerizare prin coordonarea moleculelor de monomeri înaintea polimerizării atît prin reacţii matriciale tip canal, tip cavitaţie (colivie) cît şi prin adsorbţie pe o replică. Matricea joacă un rol important în dezvoltarea polimerului. În continuare sînt examinate natura interacţiunilor matrice-monomer, principalele mecanisme de polimerizare matricială, factorii care influenţează cinetica polimerizării matriciale.

Cel de-al treilea capitol cuprinde date în legătură cu compuşii macromoleculari obţinuţi prin polimerizare matricială ca de exemplu polimerii vinilici de tip poli (metacrilat de metil), poli (acetat de vinil), poliacroleina; polimeri dienici şi alţii şi metode pentru caracterizarea acestora. Sînt arătate aplicaţiile polimerilor matriciali, cum ar fi rolul catalitic al complecşilor intermediari gazdă — oaspete, care este analog reacţiilor enzimatice. De asemenea, îşi găsesc aplicaţii la separarea selectivă a fracţiunilor de hidrocarburi sau la separarea unor amestecuri racemice în izomeri optici, purificări etc.

Lucrarea, prin conţinutul său, se adresează tuturor categoriilor de specialişti — chimişti, biochimişti, microbiologi, ingineri, farmacişti cît şi studenţilor, din facultăţile de chimie sau înrudite care vor să cunoască unele aspecte ale chimiei macromoleculare cu aplicaţii în diverse ramuri ale tehnologiei, chimiei, fizicii, biologiei, medicini, geochimiei, agronomiei, ecologiei etc.

C. A. COCIAŞU

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Transferul de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică

II. Influența sensului transferului de masă

C.Z.: 66.012.2

În operarea cu sisteme disperse, este important sensul transferului de masă. Coeficienții de transfer de masă sînt mai mici în interiorul picăturii, decît în exteriorul acesteia în principal datorită condițiilor hidrodinamice diferite, iar, în interiorul picăturii, coeficienții de transfer de masă sînt mai mari dacă transportul de substanță se face spre interfața picăturii. În regim nestaționar la timpi de contactare mici, sub o secundă, sensul transportului spre sau dinspre interfață nu este important.

In the domain of the disperse systems the direction of the mass transfer is of great importance. The mass transfer coefficients are lower inside the droplet than out of it, especially owing to the different hydrodynamic conditions. Within the droplet, the mass transfer coefficients are higher provided that the substance transfer is done towards the droplet interface. In a non-steady state regime, at low contact times of less than a second, the direction of transportation from or towards the interface is of no importance.

При работе с дисперсными системами направление массопередачи является важным. Коэффициенты массопередачи более низки внутри капли чем вне ее, главным образом благодаря разным гидродинамическим условиям, а внутри капли коэффициенты массопередачи больше если переход вещества осуществляется к поверхности раздела капли. В нестационарном режиме, при малом времени контрактирования, менее одной секунды, направление передачи к или от поверхности раздела не является важным.

În lucrarea [1] s-a formulat și soluționat un model matematic al transferului de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică, în regim staționar. Modelul utilizează forma completă a ecuației de transfer de masă din cadrul sistemului de ecuații diferențiale cu derivate parțiale, care descriu cîmpul de viteze și de concentrație din interiorul picăturii. Rezultatele obținute prin integrarea numerică a acestui sistem sînt în bună concordanță cu datele teoretice și experimentale disponibile în literatura de specialitate.

Scopul acestei lucrări îl constituie analiza influenței sensului transferului de masă — de la interfață spre interiorul picăturii și din interior spre interfață — asupra cantității de substanță transferată, în regim staționar și nestaționar.

Utilizînd schema de discretizare prezentată în figura 1 pentru elementul de volum izolat, în vederea integrării numerice a ecuației de transfer de masă scrisă sub forma:

$$\int_S (\bar{cv} - D \text{ grad } c)\ \overline{dS} = 0 \qquad (1)$$

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

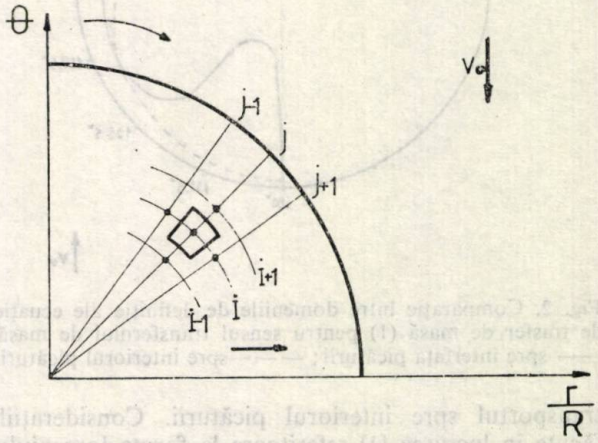


Fig. 1. Schema de discretizare.

și a aplicării tehnicii prezentate în lucrarea [3], se obține următoarea sumă:

$$\pm \int\int_{S_{i+1,j}} \left(v_r c - D \frac{\partial c}{\partial r} \right) dS_{i+1,j} \pm$$

$$\pm \int\int_{S_{i-1,j}} \left(- v_r c + D \frac{\partial c}{\partial r} \right) dS_{i-1,j} + \qquad (2)$$

$$+\int_{S_{i,j+1}}\left(-v_\theta c+\frac{D}{r}\frac{\partial c}{\partial\theta}\right)\mathrm{d}S_{i,j+1}+$$

$$+\int_{S_{i,j-1}}\left(-v_\theta c+\frac{D}{r}\frac{\partial c}{\partial\theta}\right)dS_{i,j-1}=0$$

Semnul + pentru termenii cu $\pm$ corespunde transportului spre interfață, iar semnul — transportului de la interfață.

Schimbarea sensului transferului de masă din problema dezvoltată în lucrarea [1], se concretizează și prin inversarea limitelor de integrare ale ecuației de transfer de masă:

$$\text{la} \quad r \to 0 \qquad c \to c_0 \tag{3.1.}$$

și:

$$\text{la} \quad r = R(\tau) \qquad c = 0 \tag{3.2.}$$

După integrare, se constată că rezultatele problemei sînt funcție de sensul transferului de masă, deși proprietățile fizice, geometria și condițiile hidrodinamice ale sistemului sînt aceleași. Se constată, așa cum se observă și din figura 2, că domeniul de definiție al ecuației eliptice cu derivate parțiale care caracterizează transferul de masă se micșorează și își modifică forma în cazul în care transportul de substanță se face spre interfață, în comparație cu

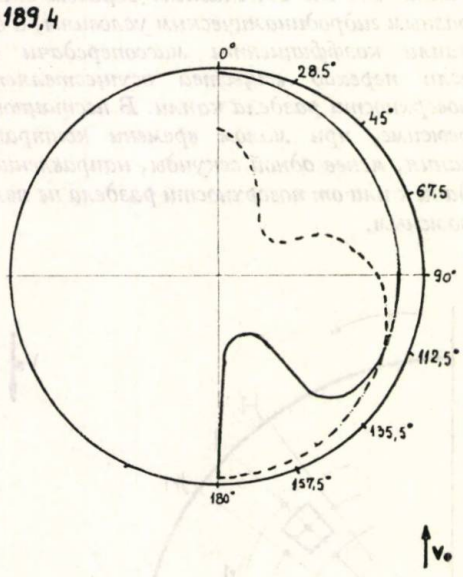


Fig. 2. Comparație între domeniile de definiție ale ecuației de trasfer de masă (1) pentru sensul transferului de masă: ——spre interfața picăturii; — — —spre interiorul picăturii.

transportul spre interiorul picăturii. Considerațiile făcute în lucrarea [1] referitoare la forma domeniului de definiție al ecuației (1) se confirmă și în acest caz. Micșorarea domeniului de definiție în cazul transportului de substanță spre interfață se caracterizează prin valori mai mari ale coeficienților de transfer de masă.

Informații suplimentare asupra modificărilor intervenite oferă analiza rezultatelor din figura 3. Variația criteriului Sherwood local Sh_{loc} de-a lungul coordonatei azimutale prezintă aceeași lege de variație ca în lucrarea [1], cu deosebirea valorilor mai mari

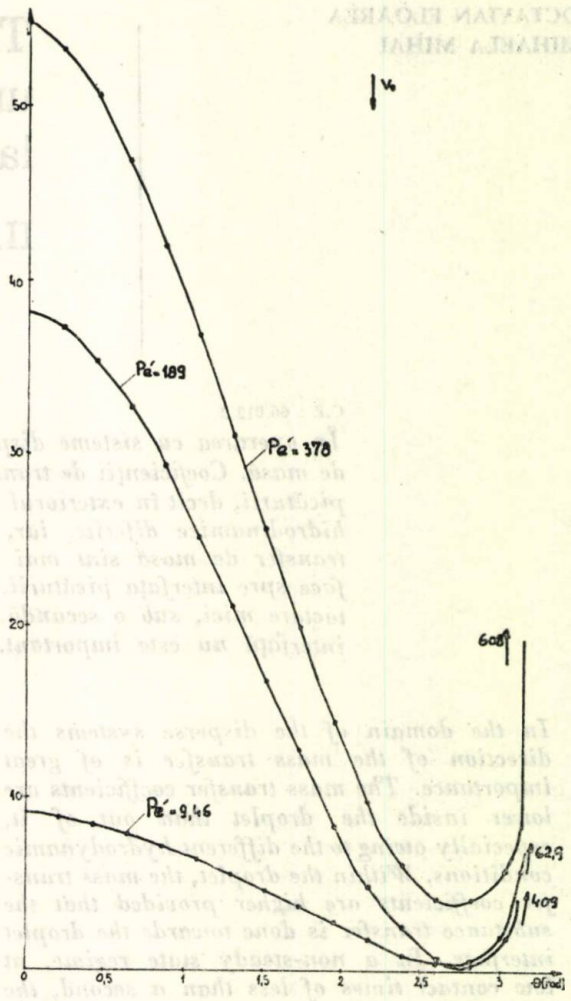


Fig. 3. Variația criteriului Sh_{loc} de-a lungul coordonatei azimutale pentru transferul de masă spre interfața picăturii.

ale criteriului Sh_{loc} în zona lui $\varnothing = 3{,}14$. În acest domeniu se constată o intensificare a transferului de masă cu aproape un ordin de mărime. Comparația între valorile criteriului Sh_{loc} în cazul transportului de substanță din și în spre interfață din figura 4 arată că în cazul transportului spre interfață cantitatea de substanță transferată este aproximativ de două ori mai mare decît în cazul transportului de la interfață. În operarea cu sisteme disperse, în condițiile analizate, cînd proprietățile fizice ale sistemului și cantitățile relative dintre cele două faze o permit, informația furnizată de figura 4 trebuie utilizată. Valoarea diferită a cantității de substanță transferată în spre sau de la interfață se poate explica prin valorile diferite ale vitezelor de la interfață și din interiorul picăturii. Așa cum s-a arătat în lucrarea [1], la interfață viteza are valori mai mici decît în picătură și, ca urmare, transferul de masă va fi diminuat în această zonă.

La fel cum sugerează și figura 2, în figura 4 se observă că pentru transferul de masă spre interfața picăturii, în cazul analizat, cantitatea maximă de substanță se transferă în zona superioară a picăturii, în timp ce la schimbarea sensului transferului de masă cantitatea maximă transferată se află în zona inferioară a picăturii.

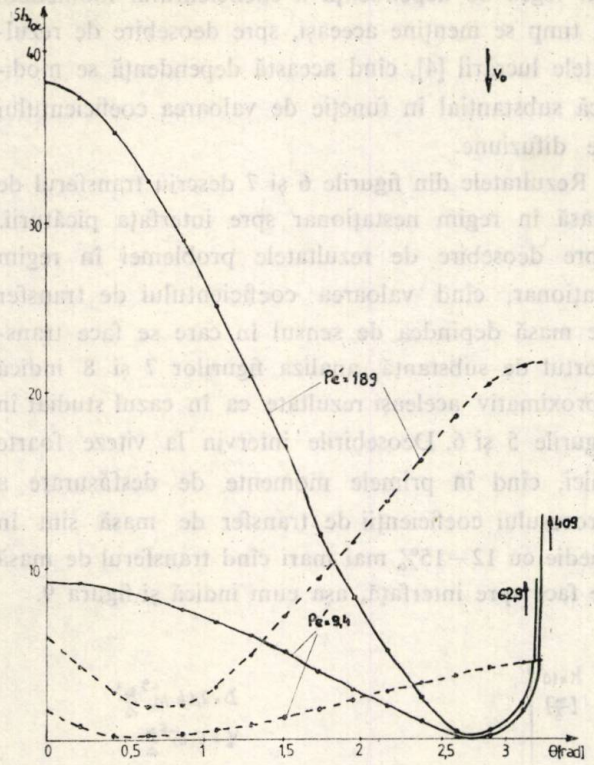


Fig. 4. Comparaţie între variaţia criteriului Sh_{loc} de-a lungul coordonatei azimutate pentru sensul înspre interfaţă (———) şi de la interfaţă (— — —).

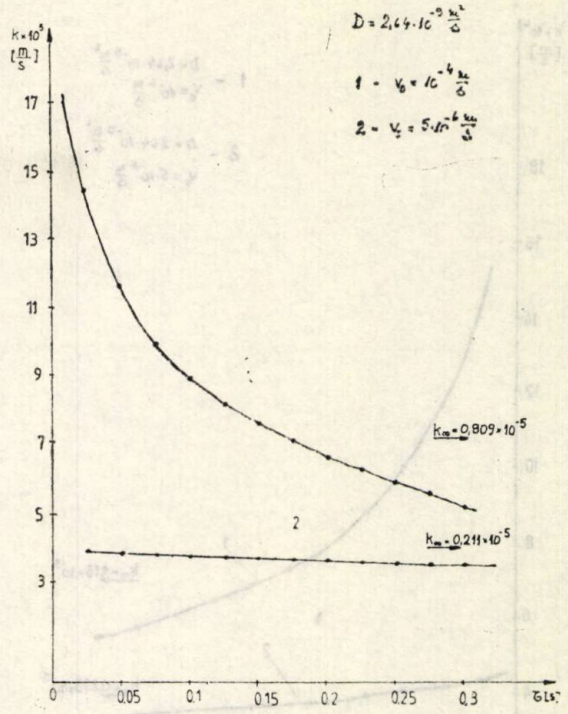


Fig. 5. Dependenţa coeficientului momentan de transfer de masă de viteza fazei continue pentru sensul de transport de la interfaţa picăturii.

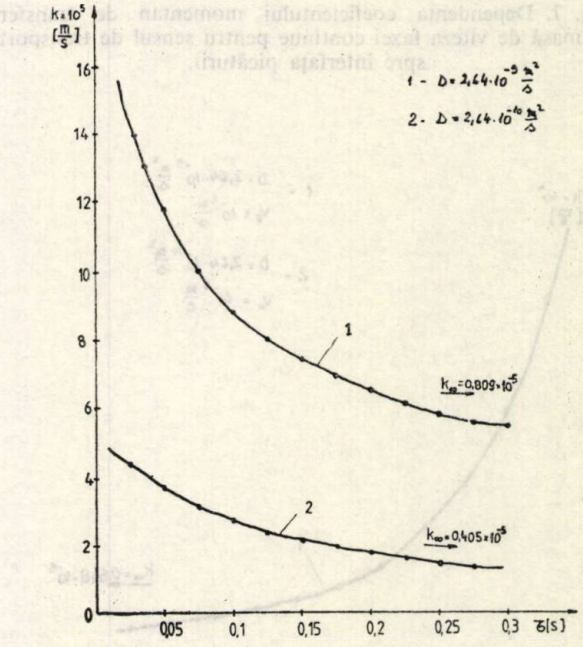


Fig. 6. Dependenţa coeficientului momentan de transfer de masă de valoarea coeficientului de difuziune pentru sensul de transport de la interfaţa picăturii.

Rezolvarea problemei în regim nestaţionar

Modelul matematic prezentat în lucrarea [1] se modifică pentru descrierea evoluţiei fenomenului în regim nestaţionar prin introducerea termenilor care reprezintă acumularea. Consideraţiile făcute în lucarea [2] referitoare la adoptarea ipotezelor simplificatoare pentru formularea modelului şi a tehnicii de integrare se extind şi în acest caz.

Ecuaţia de transfer de masă scrisă sub forma integro-diferenţială:

$$\int_S (\overline{cv} - D \text{ grad } c)\, \overline{dS} = -\frac{d}{d\tau}\int_V c\,dV \qquad (3)$$

se integrează numeric utilizînd următoarele limite pentru transferul de masă spre interfaţă:

la: $\tau \geqslant 0 \; r \to 0$] $[c \to c_0$ (4.1.)

şi la: $\tau > 0 \; r = R(\tau) \; c = 0$ (4.2.)

şi de la interfaţa:

la: $\tau \geqslant 0 \; r = R(\tau) \; c = c$ (5.1.)

şi la: $\tau > 0 \; r \to 0 \quad c \to 0$ (5.2.)

Rezultatele integrării prezentate sintetic sub forma variaţiei coeficientului momentan de transfer de masă în timp, în figurile 5, 6, 7 şi 8 sînt surprinzătoare la prima vedere, deoarece, spre deosebire de transferul de masă cu rezistenţa înglobată în exteriorul picăturii, studiat în lucrarea [4], în care condiţiile hidrodinamice exterioare picăturii practic nu influenţează coeficientul momentan de transfer de masă, în cazul studiat acesta este dependent de viteza fazei continue, după cum rezultă din figurile 5 şi 7. Se observă că o reducere a vitezei de 20 de ori micşorează substanţial cantitatea de substanţă transferată şi modifică legea de variaţie în timp a coeficientului momentan de transfer de masă. Aproximativ acelaşi rezultat se obţine prin reducerea coeficientului de difuziune al componentului transferabil cu un ordin de mărime, aşa cum se observă din figurile 6 şi 8,

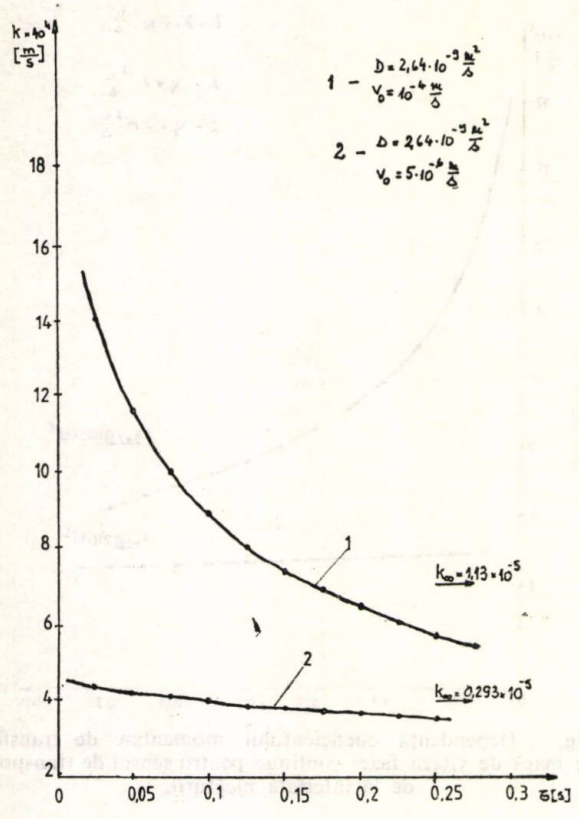


Fig. 7. Dependența coeficientului momentan de transfer de masă de viteza fazei continue pentru sensul de transport spre interfața picăturii.

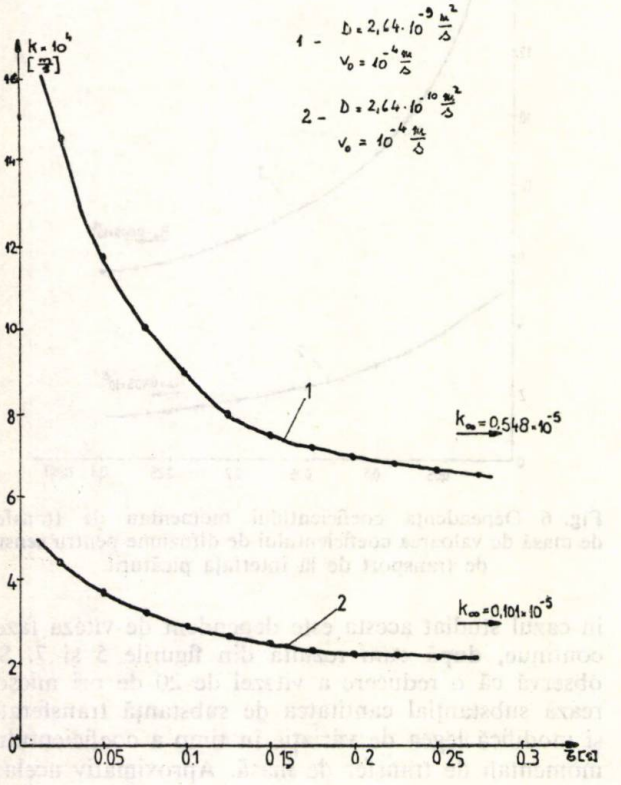


Fig. 8. Dependența coeficientului momentan de transfer de masă de valoarea coeficientului de difuziune pentru sensul de transport spre interfața picăturii.

dar legea de dependență a coeficientului momentan în timp se menține aceeași, spre deosebire de rezultatele lucrării [4], cînd această dependență se modifică substanțial în funcție de valoarea coeficientului de difuziune.

Rezultatele din figurile 6 și 7 descriu transferul de masă în regim nestaționar spre interfața picăturii. Spre deosebire de rezultatele problemei în regim staționar, cînd valoarea coeficientului de transfer de masă depindea de sensul în care se face transportul de substanță, analiza figurilor 7 și 8 indică aproximativ aceleași rezultate ca în cazul studiat în figurile 5 și 6. Deosebirile intervin la viteze foarte mici, cînd în primele momente de desfășurare a procesului coeficienții de transfer de masă sînt în medie cu 12—15% mai mari cînd transferul de masă se face spre interfață, așa cum indică și figura 9.

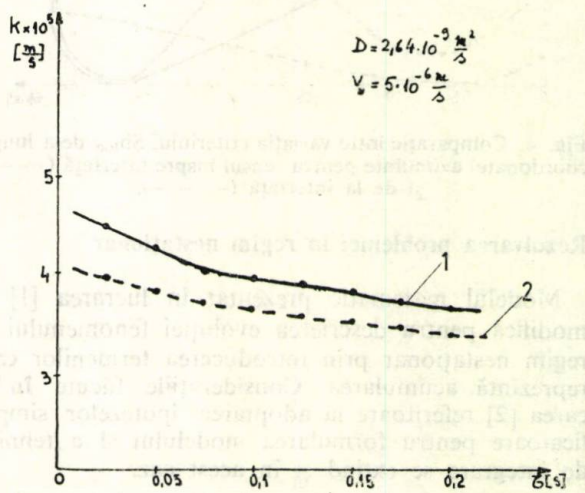


Fig. 9. Comparație între coeficienții momentani de transfer de masă pentru sensul de transport înspre (1) și de la interfața picăturii (2).

Rezultatele aproximativ egale din figurile 5, 7 și 6 și 8 se mențin doar în primele momente de evoluție a procesului. În timp, prin reducerea acumulărilor, valorile coeficienților de transfer de masă tind spre valorile obținute în regim staționar, adică spre valorile k_∞ indicate pe curbele din figuri.

Valorile coeficienților de transfer de masă (la transferul de masă) în interiorul picăturii sînt mai mici decît în exteriorul picăturii [4], așa cum demonstrează rezultatele setului de simulări prezentat în figura 10. Diferențele valorice constatate rezidă în principal în condițiile hidrodinamice diferite. Așa cum s-a demonstrat în lucrarea [1], viteza indusă în picături de lichidul fazei continue este de aproximativ trei ori mai mică decît a fazei continue.

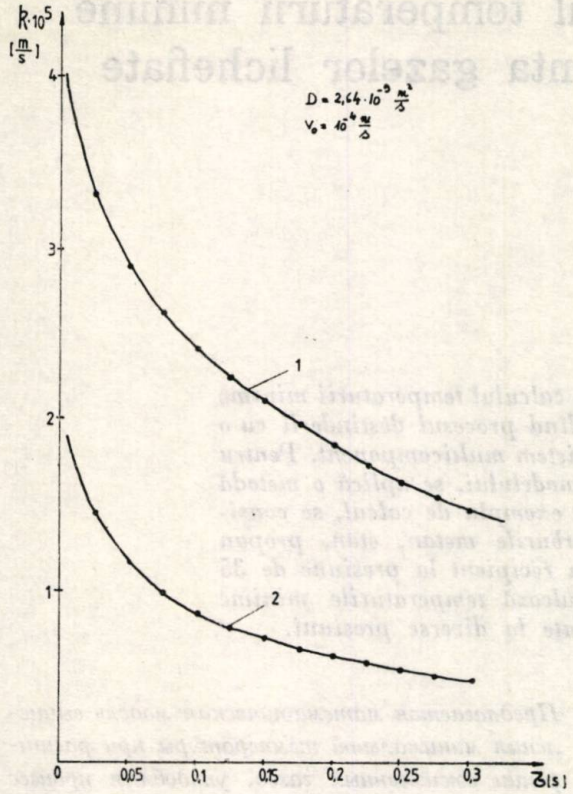


Fig. 10. Comparaţie între valorile coeficienţilor momentani de transfer de masă din exteriorul (1), respectiv interiorul picăturii (2).

CONCLUZII

1. Sensul transportului de substanţă în operarea cu sisteme disperse pentru problema studiată este important. Coeficienţii de transfer de masă la un timp de contactare mai mare între faze sînt favorabile transferului de masă spre interfaţa picăturii. La timpi de contactare mici, practic sub o secundă, sensul transferului de masă nu este important.

2. Rezultatele obţinute prin variaţia parametrilor modelului, şi anume proprietăţile fizice şi condiţiile hidrodinamice ale sistemului, demonstrează că modelul este sensibil la valorile lor.

3. Valorile coeficienţilor de transfer de masă în interiorul picăturii sînt mai mici decît cei din exteriorul picăturii, în principal datorită condiţiilor hidrodinamice diferite.

Lista de notaţii

c — concentraţie
c_i — concentraţia la interfaţă
D — coeficient de difuziune, m^2/s
I — contorul direcţiei radiale al schemei de discretizare
J — contorul direcţiei azimutale al schemei de discretizare
k — coeficient momentan de transfer de masă, m/s
k_∞ — coeficient de transfer de masă în regim staţionar, m/s
Pé — criteriul Péclet, $\text{Pé} = \frac{v_0 R}{D}$
r — coordonata radială,
R — raza picăturii, m
S — suprafaţa, m^2
Sh_{loc} — criteriul Sherwood local, $\text{Sh}_{loc} = \left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{\theta=ct}$
v — viteza, m/s
v_r, v_θ — componentele radială şi azimutală ale vitezei, m/s
v_0 — viteza fazei continue, m/s
V — volum, m^3
τ — timp, s
θ — coordonata azimutală, rad

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim., (Bucureşti), 38, nr, 6, 1987, p. 500.
2. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 1, 1986, p. 51.
3. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 10, 1985, p. 930.
4. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 12, 1985, p. 1 134.

Intrat în redacţie: 7.X.1986.

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA N, N-DIMETIL-AMINOPROPILMETACRILAMIDEI

Brevet R.S.R. nr. 88740

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea N,N-dimetilaminopropilmetacrilamidei utilizabile ca intermediar în sinteza schimbătorilor de anioni, a polielectroliţilor macromoleculari solubili în apă, a adezivilor, a agenţilor de protecţie anticorosivă, a materialelor fotografice.

Conform procedeului descris, acidul metacrilic reacţionează cu dimetilaminopropilamina în raport echimolecular, în prezenţă de clorură de calciu şi o amină secundară aromatică, aleasă dintre N-fenil-ß-naftilamină sau N,N'-difenil-*p*, fenilendiamină, la o temperatură cuprinsă între 130 şi 220°C-apa formată în sistem fiind îndepărtată prin distilare azeotropă cu hidrocarburi aromatice. Procedeul conform invenţiei are ca avantaj obţinerea N-N-dimetilaminopropilmetacrilamidei cu puritate şi randamente superioare.

Dosar nr. 113976 Int.Cl.[3]: C07C103/64
Data înregistrării: 19.03.1984 Titular: Institutul de Chimie
Data publicării: 28.02.1986 Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi.

COSTICĂ STRĂTULĂ
ILIE CHEȚA

Calculul temperaturii minime la detenta gazelor lichefiate

C.Z.: 661.19

Se propune un model matematic pentru calculul temperaturii minime la destinderea gazelor lichefiate, asimilînd procesul destinderii cu o vaporizare diferențială adiabatică în sistem multicomponent. Pentru soluționarea sistemului de ecuații ale modelului, se aplică o metodă simplificată și o metodă riguroasă. Ca exemplu de calcul, se consideră un amestec format din hidrocarburile metan, etan, propan butan și i-pentan, care se află într-un recipient la presiune de 35 bar și temperatura de 24°C. Se calculează temperaturile minime atinse prin destinderea gazelor lichefiate la diverse presiuni.

The paper discusses a mathematical model for the calculation of the minimal temperatures for the liquified gas expansion, the expansion process being correlated with the differential adiabatic vaporization in a multicomponent system. For the solving of the equation system of the model, a simplified method and a rigorous one are applied. As a calculation example, a mixture is considered made of the following hydrocarbons: methane, ethane, propane, butane and i-pentane, kept in a vessel under a pressure of 35 bar and at a temperature of 24°C. The minimal temperatures are calculated by the expansion of the liquified gases at different pressures.

Предлагается математическая модель вычисления минимальной температуры при расширении сжиженных газов, уподобляя процесс расширения адиабатическому дифференциальному испарению в многокомпонентной системе. Для решения системы уравнений модели применяется один упрощенный и один строгий метод. В качестве примера расчета берется смесь, состоящая из углеводородов метан, этан, пропан, бутан и и-пентан, находящаяся в сосуде при давлении 35 бар и температуре 24°C. Вычисляются минимальные температуры, достигнутые при расширении сжиженных газов при разных давлениях.

În instalațiile care lucrează cu gaze lichefiate sau în parcurile unde sînt amplasate recipiente cu gaze lichefiate, în cazuri de avarie poate să apară necesitatea golirii rapide a acestora, operație ce se realizează atît prin pompare, cît și prin vaporizare (detentă) la faclă. Datorită vaporizării (detentei) practic adiabatice, are loc o răcire a lichidului rezidual, simultan cu răcirea mantalei recipientului, a armăturilor și chiar a izolației, dacă există. Acest fenomen poate să mai apară și atunci cînd are loc o ruptură sau o spargere pe conducta de vapori, o fisură în recipient sau în cazul deschiderii prelungite a unei supape de presiune.

Este cunoscut faptul că, la temperaturi scăzute (sub −30°C), la oțeluri obișnuite apare fenomenul de fragilizare. De aceea, problema determinării temperaturii minime a lichidului rezidual din recipient și implicit a temperaturii mantalei acestuia prezintă un interes practic deosebit.

Prof. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ și ing. ILIE CHEȚA, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești. Facultatea de Tehnologia Petrolului și Gazelor.

Dacă pentru un component pur, temperatura minimă rezultată prin detentă la presiunea atmosferică este chiar temperatura normală de fierbere a componentului respectiv, pentru amestecuri binare și multicomponente, stabilirea temperaturii minime de fierbere este o problemă mai complicată.

La detenta unui component pur, temperatura lichidului rezidual t_r scade cu procentul vaporizat pînă la temperatura normală de fierbere a componentului t_{nf} ($t_r = t_{nf} = t_{min}$) după care rămîne constantă (fig. 1). Procentul vaporizat corespunzător temperaturii minime depinde de mai mulți factori:

— natura componentului;
— temperatura și presiunea inițială a lichidului;
— cantitatea inițială a lichidului în vas;
— secțiunea de ieșire a vaporilor, respectiv viteza de vaporizare a lichidului;
— grosimea mantalei și a izolației recipientului;
— temperatura mediului ambiant.

În cele mai multe cazuri, acest procent vaporizat nu depășește 50% din lichidul inițial pentru recipiente încărcate obișnuit.

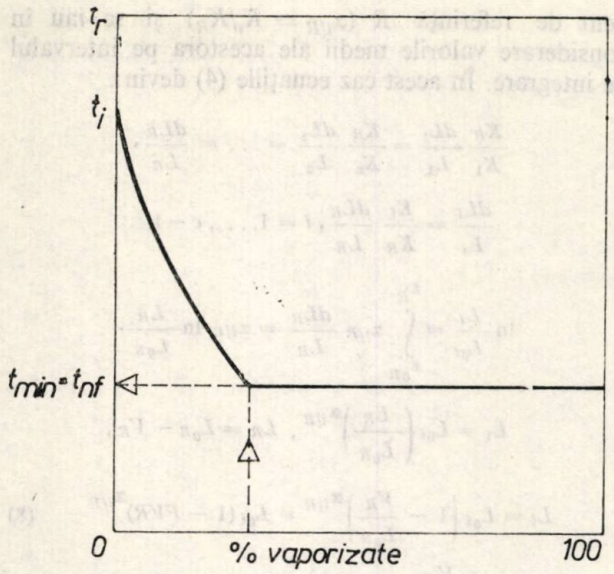


Fig. 1. Temperatura minimă atinsă prin detentă, la presiunea atmosferică în cazul unui component pur.

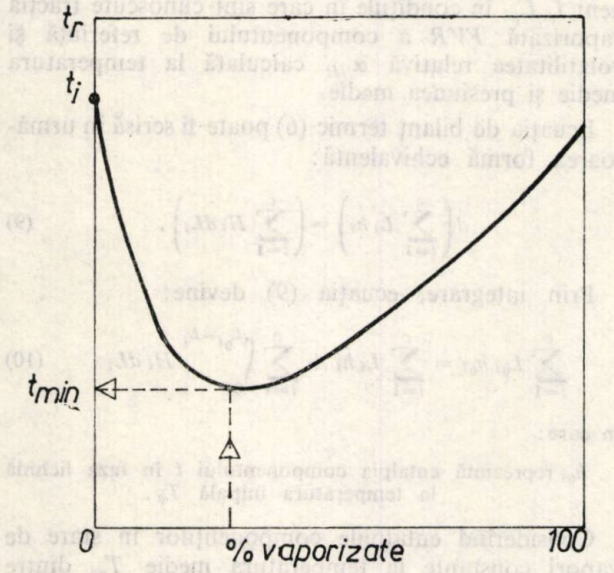


Fig. 2. Temperatura minimă atinsă prin detentă, la presiunea atmosferică, în cazul unui amestec.

La detenta unui amestec format din 2... c componenţi, temperatura t_r scade cu procentul vaporizat pînă la temperatura minimă t_{min} după care creşte din nou, conform curbei din figura 2. Explicaţia acestui mod de variaţie a temperaturii t_r trebuie căutată în mecanismul formării vaporilor în procesul de detentă. Acest mecanism corespunde *operaţiei de vaporizare sau distilare diferenţială, şi nu operaţiei de vaporizare în echilibru* [1]. Conform acesteia, după atingerea temperaturii minime lichidul rezidual continuă să fiarbă ca urmare a aportului de căldură din exterior, vaporii formaţi fiind mai bogaţi în componenţii mai volatili decît lichidul rezidual în orice moment al vaporizării. Din acest motiv, lichidul se concentrează în componenţii mai puţin volatili, cu temperatură de fierbere mai mare. Creşterea temperaturii de fierbere şi schimbarea compoziţiei vaporilor formaţi şi a lichidului rezidual sînt continue, diferenţiale. De aceea, pentru calculul temperaturii minime trebuie să se apeleze la formele, diferenţiale ale ecuaţiilor de echilibru, bilanţ de materiale şi bilanţ termic, conform modelului matematic ce va fi expus.

I. Modelul matematic

Se consideră un amestec lichid format din c componenţi cu cantităţile iniţiale $L_{0,i}$ ($i = 1,2,\ldots, c$). Amestecul se află într-un recipient închis, la temperatura T_0 şi la presiunea superatmosferică P_0.

Dintr-un motiv oarecare (de exemplu transvazarea conţinutului într-un alt recipient gol, deschiderea supapei de siguranţă în conducta de faclă, apariţia unei fisuri în peretele recipientului, rupturi de conducte pe circuitul fazei vapori etc.), recipientul se poate depresuriza la presiunea P_f. Ca urmare a scăderii presiunii din recipient de la valoarea iniţială P_0 la valoarea finală P_f, are loc un proces de vaporizare diferenţială adiabatică, în ipoteza neglijării schimbului de căldură între recipient şi mediul înconjurător.

Modelul matematic al acestui proces se bazează pe trei tipuri de ecuaţii diferenţiale: de bilanţ de masă, de echilibru lichid—vapori şi de bilanţ termic.

În condiţiile în care cantitatea şi compoziţia lichidului iniţial şi presiunea iniţială sînt cunoscute, variabilele procesului de vaporizare diferenţială sînt: presiunea P (variabilă independentă), temperatura T, cantităţile din fiecare component din lichidul rezidual L_i şi cantităţile vaporizate V_i (variabile dependente).

Ecuaţiile de bilanţ de masă corespunzătoare unei scăderi infinitezimale a presiunii au forma următoare:

$$dV = (L - dL) - L = -dL \tag{1}$$

$$dV_i = (L_i - dL_i) - L_i = -dL_i,\ i = -1, 2, \ldots, c, \tag{2}$$

în care:

L reprezintă cantitatea totală a amestecului lichid corespunzătoare presiunii pe sistem P, kmol;

dL — diferenţiala cantităţii totale de lichid corespunzătoare scăderii infinitezimale a presiunii pe sistem cu dP, kmol;

dV — diferenţiala cantităţii totale de vapori corespunzătoare scăderii infinitezimale a presiunii pe sistem cu dP, kmol;

L_i — cantitatea componentului i din amestecul lichid corespunzătoare presiunii pe sistem P, kmol;

dL_i — diferenţiala cantităţii componentului i din amestecul lichid corespunzătoare scăderii infinitezimale dP a presiunii pe sistem, kmol;

dV_i — diferenţiala cantităţii componentului i din faza de vapori corespunzătoare scăderii infinitezimale dP a presiunii pe sistem, kmol.

Ecuaţiile echilibrului de faze au următoarea formă, rezultată prin neglijarea modificării compoziţiei amestecului lichid în timpul formării cantităţii infinitezimale de vapori dV:

$$\frac{dV_i}{dV} = K_i \frac{L_i}{L},\ i = 1, 2, \ldots, c, \tag{3}$$

unde:

K_i reprezintă constanta de echilibru lichid—vapori a componentului *i*.

Prin combinarea relaţiilor (1), (2) şi (3) se obţin ecuaţiile vaporizării diferenţiale în sistem multicomponent stabilite de R o b u [1]:

$$\frac{1}{K_i}\frac{dL_i}{L_i} = \frac{dL}{L}, \quad i = 1,2,\ldots,c. \tag{4}$$

Ecuaţia de bilanţ termic corespunzătoare unei scăderi infinitezimale a presiunii pe sistem dP are următoarea formă, obţinută prin neglijarea modificării entalpiilor componenţilor în stare de vapori în timpul formării cantităţii infinitezimale de vapori dV:

$$\sum_{i=1}^{c} L_i h_i = \sum_{i=1}^{c} (L_i - dL_i)(h_i - dh_i) + \sum_{i=1}^{c} H_i\, dL_i \tag{5}$$

în care:

h_i reprezintă entalpia componentului *i* în stare lichidă la temperatura corespunzătoare presiunii pe sistem P, kJ/kmol;

H_i — entalpia componentului *i* în stare de vapori la temperatura corespunzătoare presiunii pe sistem P, kJ/kmol;

dh_i — diferenţiala entalpiei componentului *i* în stare lichidă corespunzătoare scăderii infinitezimale dP a presiunii pe sistem, kJ/kmol.

Prin neglijarea produsului a două diferenţiale, ecuaţia de bilanţ termic (5) se reduce la forma:

$$\sum_{i=1}^{c} L_i\, dh_i + \sum_{i=1}^{c} h_i\, dL_i = \sum_{i=1}^{c} H_i\, dL_i \tag{6}$$

La orice valoare a presiunii pe sistem P, din intervalul $[P_0, P_f]$, amestecul lichid se află la punctul de fierbere, deci este respectată ecuaţia punctelor de fierbere (7):

$$\sum_{i}^{c} L_i K_i = L. \tag{7}$$

Calculul procesului de vaporizare diferenţială constă în determinarea temperaturii T, a cantităţii de lichid rezidual L şi a cantităţilor fiecărui component din lichidul rezidual L_i, corespunzătoare presiunii finale a sistemului P_f. Aceste $c + 2$ mărimi sînt calculate prin rezolvarea sistemului de $c + 2$ ecuaţii, alcătuit din ecuaţiile (4), (6) şi (7). Cantitatea totală vaporizată şi cantităţile vaporizate din fiecare component pot fi calculate rapid prin integrarea relaţiilor (1) şi (2).

În continuare, sînt prezentate două metode de rezolvare a sistemului alcătuit din ecuaţiile (4), (6) şi (7):

— metoda volatilităţii relative;
— metoda integrării riguroase.

1. *Metoda volatilităţii relative*

Integrarea analitică a ecuaţiilor (4) devine simplă dacă se înlocuiesc constantele de echilibru K_i cu volatilităţile relative $\alpha_{i/R}$ faţă de un anumit component de referinţă R ($\alpha_{i/R} = K_i/K_R$) şi se iau în considerare valorile medii ale acestora pe intervalul de integrare. În acest caz ecuaţiile (4) devin:

$$\frac{K_R}{K_1}\frac{dL_1}{L_1} = \frac{K_R}{K_2}\frac{dL_2}{L_2} = \ldots = \frac{dL_R}{L_R},$$

$$\frac{dL_i}{L_i} = \frac{K_i}{K_R}\frac{dL_R}{L_R}, \quad i = 1,\ldots,c-1,$$

$$\ln\frac{L_i}{L_{0i}} = \int_{L_{0R}}^{L_R} \alpha_{i/R}\frac{dL_R}{L_R} = \alpha_{i/R}\ln\frac{L_R}{L_{0R}},$$

$$L_i = L_{0i}\left(\frac{L_R}{L_{0R}}\right)^{\alpha_{i/R}}, \quad L_R = L_{0R} - V_R,$$

$$L_i = L_{0i}\left(1 - \frac{V_R}{L_{0R}}\right)^{\alpha_{i/R}} = L_{0i}(1 - FVR)^{\alpha_{i/R}} \tag{8}$$

Raportul $\left(\frac{V_R}{L_{0R}} = FVR\right)$ reprezintă fracţia vaporizată a componentului de referinţă R.

Cu relaţia (8) se calculează cantitatea de component *i*, L_i, în condiţiile în care sînt cunoscute fracţia vaporizată FVR a componentului de referinţă şi volatilitatea relativă $\alpha_{i/R}$ calculată la temperatura medie şi presiunea medie.

Ecuaţia de bilanţ termic (6) poate fi scrisă în următoarea formă echivalentă:

$$d\left(\sum_{i=1}^{c} L_i h_i\right) = \left(\sum_{i=1}^{c} H_i\, dL_i\right). \tag{9}$$

Prin integrare, ecuaţia (9) devine:

$$\sum_{i=1}^{c} L_{0i} h_{0i} = \sum_{i=1}^{c} L_i h_i + \sum_{i=1}^{c} \int_{0}^{L_{0i}-L_i} H_i\, dL_i \tag{10}$$

în care:

h_{0i} reprezintă entalpia componentului *i* în faza lichidă la temperatura iniţială T_0.

Considerînd entalpiile componenţilor în stare de vapori constante la temperatura medie T_m dintre temperatura de stocare T_0 şi temperatura finală T_f, ecuaţia (10) devine:

$$\sum_{i=1}^{c} L_{0i} h_{0i} = \sum_{i=1}^{c} L_i h_i(T_f) + \sum_{i=1}^{c} V_i H_i(T_m) \tag{11}$$

unde:

V_i reprezintă cantitatea din componentul *i* care a părăsit sistemul în stare de vapori.

Calculul procesului de vaporizare diferenţială adiabatică prin metoda volatilităţii relative implică următoarele etape:

1. Se stabileşte componentul de referinţă R.
2. Se fixează presiunea finală P_f.
3. Se presupune cantitatea vaporizată din componentul de referinţă.
4. Se presupune temperatura finală a sistemului T_f corespunzătoare scăderii presiunii la valoarea finală P_f.

5. Se calculează volatilitățile relative $\alpha_{i/R}$ în condițiile medii de temperatură și presiune; $T_m = 0{,}5 \cdot (T_0 + T_f]$, $P_m = 0{,}5(P_0 + P_f)$.

6. Se calculează cantitățile L_i din lichidul rezidual cu relațiile (8).

7. Se calculează temperatura de fierbere a reziduului cu relația (7), care trebuie să fie egală cu temperatura presupusă; în caz contrar se reia calculul de la punctul 4.

8. Se verifică ecuația de bilanț termic (11). Dacă este satisfăcută înseamnă că presupunerea de la punctul 3 este corectă; în caz contrar se reia calculul de la punctul 3.

2. *Metoda integrării riguroase*

Prin diferențierea ecuației (7) se obține următoarea formă echivalentă a ecuației punctelor de fierbere:

$$\sum_{i=1}^{c} L_i \, dK_i + \sum_{i=1}^{c} K_i \, dL_i = dL. \tag{12}$$

Calculul vaporizării diferențiale adiabatice constă în rezolvarea simultană a sistemului $(c + 2)$ ecuații diferențiale constituit din ecuațiile (4), (6) și (12).

Aplicarea unei metode numerice de integrare a unui sistem de ecuații diferențiale necesită explicitarea derivatelor funcțiilor dependente. În continuare, sînt prezentate etapele de prelucrare a ecuațiilor de bază, menționate anterior, în vederea atingerii acestui scop.

Diferențialele care apar în ecuațiile (4), (6) și (12) pot fi exprimate în funcție de derivatele în raport cu variabila independentă P în modul următor:

$$L = L(P); \; dL = \left(\frac{dL}{dP}\right) dP; \tag{13}$$

$$T = T(P); \; dT = \left(\frac{dT}{dP}\right) dP; \tag{14}$$

$$K_i = K_i(T, P); \; dK_i = \left(\frac{\partial K_i}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial K_i}{\partial P}\right)_T dP =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial K_i}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right) + \left(\frac{\partial K_i}{\partial P}\right)_T\right] dP, \; i = 1, 2, \ldots, c; \tag{15}$$

$$h_i = h_i(T); \; dh_i = \left(\frac{dh_i}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dP}\right) dP, \; i = 1, 2, \ldots, c. \tag{16}$$

Din relațiile (4) și (13) rezultă:

$$dL_i = \frac{K_i L_i}{L} dL = \frac{K_i L_i}{L}\left(\frac{dL}{dP}\right) dP, \; i = 1, 2, \ldots, c. \tag{17}$$

Prin înlocuirea diferențialelor din ecuațiile (6) și (12) se obțin următoarele două ecuații diferențiale:

$$\left[\sum_{i=1}^{c} L_i \left(\frac{K_i}{T}\right)_P\right]\left(\frac{dT}{dP}\right) dP + \left[\sum_{i=1}^{c} L_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial P}\right)_T\right] dP +$$

$$+ \left(\sum_{i=1}^{c} \frac{K_i^2 L_i}{L}\right)\left(\frac{dL}{dP}\right) dP = \left(\frac{dL}{dP}\right) dP; \tag{18}$$

$$\left(\sum_{i=1}^{c} L_i \frac{dh_i}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dP}\right) dP + \left(\sum_{i=1}^{c} \frac{h_i K_i L_i}{L}\right)\left(\frac{dL}{dP}\right) dP =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^{c} \frac{H_i K_i L_i}{L}\right)\left(\frac{dL}{dP}\right) dP. \tag{19}$$

După efectuarea următoarelor notații:

$$A = \frac{1}{L}\left[\sum_{i=1}^{c} (H_i - h_i) K_i L_i\right];$$

$$B = \sum_{i=1}^{c} L_i \left(\frac{dh_i}{dT}\right);$$

$$C = \frac{1}{L}\left(L - \sum_{i=1}^{c} \frac{K_i^2 L_i}{L}\right);$$

$$D = \sum_{i=1}^{c} L_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial T}\right)_P;$$

$$E = \sum_{i=1}^{c} L_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial P}\right)_T,$$

din ecuațiile (17), (18) și (19) (după simplificare cu mărimea dP) rezultă sistemul de ecuații diferențiale (20):

$$\frac{dL}{dP} = \frac{E}{C - D\dfrac{A}{B}}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{A}{B} \cdot \frac{E}{C - D\dfrac{A}{B}} \tag{20}$$

$$\frac{dL_i}{dP} = \frac{K_i L_i}{L} \cdot \frac{E}{C - D\dfrac{A}{B}}, \; i = 1, 2, \ldots, c.$$

Acest sistem se rezolvă prin metoda Runge-Kutta de ordinul patru [2], folosind condițiile inițiale următoare: cantitatea totală de amestec L_0, cantitățile componenților L_{0i} $(i = 1{,}2{,}\ldots{,}c)$, temperatura de stocare T_0 și presiunea de stocare P_0. Integrarea se efectuează pe intervalul de presiune $[P_0, P_g]$ cu pasul $h = 0{,}03$ bar.

Calculul vaporizării diferențiale adiabatice în sistem multicomponent, indiferent de metoda utilizată, necesită exprimarea constantelor de echilibru lichid-vapori K_i ca funcții analitice de temperatură și presiune, și a entalpiilor ca funcții analitice de temperatură.

Relațiile de calcul ale constantelor de echilibru, stabilite prin prelucrarea datelor oferite de lucrarea [3] cu ajutorul unui program de regresie liniară multiplă, au următoarea formă:

$$\lg K_i = CLP_i \cdot \lg P + CP_i \cdot P + TL_i; \tag{21}$$

$$CLP_i = a_{1i} + b_{1i} \cdot T + c_{1i} \cdot T^2; \tag{22}$$

$$CP_i = a_{2i} + b_{2i} \cdot T + c_{2i} \cdot T^2; \tag{23}$$

$$TL_i = a_{3i} + \sqrt{b_{3i} \cdot T + c_{3i}}, \tag{24}$$

în care:

P reprezintă presiunea pe sistem, bar;
T — temperatura pe sistem, K;
$a_{ji}, b_{ji}, c_{ji}, j = 1, 2, 3,$ — constante specifice componentului i determinate prin regresie.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile acestor constante pentru cîteva hidrocarburi saturate.

Tabelul 1

CONSTANTELE DIN RELAȚIILE DE CALCUL ALE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Component	a_{1i}	b_{1i}	c_{1i}	a_{2i}	b_{2i}	c_{2i}	a_{3i}	b_{3i}	c_{3i}
CH_4	—1,6093	$0,197 \cdot 10^{-2}$	0,000	$0,136 \cdot 10^{-1}$	$-0,4335 \cdot 10^{-4}$	0,000	2,002	$0,746 \cdot 10^{-3}$	— 0,157
C_2H_6	—1,3867	$0,325 \cdot 10^{-2}$	$-0,651 \cdot 10^{-5}$	$0,909 \cdot 10^{-1}$	$-0,6043 \cdot 10^{-3}$	$0,104 \cdot 10^{-5}$	—0,572	$0,360 \cdot 10^{-1}$	— 6,409
C_3H_8	—0,1044	$-0,703 \cdot 10^{-2}$	$0,135 \cdot 10^{-4}$	$0,314 \cdot 10^{-4}$	$-0,8633 \cdot 10^{-4}$	0,000	—1,274	$0,478 \cdot 10^{-1}$	— 9,286
n-C_4H_{10}	0,8722	$-0,134 \cdot 10^{-1}$	$0,241 \cdot 10^{-4}$	$0,405 \cdot 10^{-1}$	$-0,1064 \cdot 10^{-3}$	0,000	—2,437	$0,764 \cdot 10^{-1}$	—15,087
i-C_5H_{12}	0,3647	$-0,921 \cdot 10^{-2}$	$0,161 \cdot 10^{-4}$	$0,384 \cdot 10^{-1}$	$-0,9400 \cdot 10^{-4}$	0,000	—3,083	$0,932 \cdot 10^{-1}$	—18,659

Tabelul 2

CONSTANTELE DIN RELAȚIILE DE CALCUL ALE ENTALPIILOR

Componentul	Starea de agregare						Intervalul de temperatură, °C
	Lichid			Vapori			
	a_{Li}	b_{Li}	c_{Li}	a_{Vi}	b_{Vi}	c_{Vi}	
CH_4	$-0,4825 \cdot 10^{-1}$	$0,1489 \cdot 10^{2}$	$0,8678 \cdot 10^{3}$	$-0,1072 \cdot 10^{-1}$	$0,3839 \cdot 10^{2}$	$0,2065 \cdot 10^{4}$	(—74,52)
C_2H_6	—0,7473	$-0,2581 \cdot 10^{3}$	$0,2565 \cdot 10^{5}$	0,0000	$0,4307 \cdot 10^{2}$	$0,9192 \cdot 10^{4}$	(—74,33)
C_2H_6	0,0000	$0,5711 \cdot 10^{2}$	$-0,1028 \cdot 10^{4}$	0,0000	$0,6285 \cdot 10^{2}$	$0,3156 \cdot 10^{4}$	(—33,60)
C_3H_8	0,1916	$0,1411 \cdot 10^{2}$	$-0,5354 \cdot 10^{4}$	$0,4423 \cdot 10^{-1}$	$0,2594 \cdot 10^{2}$	$0,1865 \cdot 10^{5}$	(—74,52)
n-C_4H_{10}	0,1360	$0,6682 \cdot 10^{2}$	$-0,1244 \cdot 10^{5}$	$-0,5830 \cdot 10^{-1}$	$0,1116 \cdot 10^{3}$	$0,1242 \cdot 10^{5}$	(—74,52)
i-C_5H_{12}	0,3619	$-0,2902 \cdot 10^{2}$	$-0,1111 \cdot 10^{4}$	$0,2412 \cdot 10^{-1}$	$0,9456 \cdot 10^{2}$	$0,1783 \cdot 10^{5}$	(—74,52)

Constantele a_{ji}, b_{ji}, c_{ji}, $j = 1 \ldots 3$ și $i = 1 \ldots c$ stabilite sînt valabile în domeniul mărginit de temperaturi între —60 și + 50°C și de presiuni de la 1 la 50 bar. Acest domeniu acoperă condițiile corespunzătoare recipientelor cu gaze lichefiate din industria petrolieră și petrochimică.

Constantele de echilibru, față de constantele din lucrarea [3], au o eroare medie de 4,5%, iar eroarea maximă este de 11%.

Pentru exprimarea entalpiilor în fazele lichid și vapori ale componenților au fost utilizate funcții polinom de gradul 2 în temperatură:

$$h_i = a_i T^2 + b_i T + c_i \qquad (25)$$

în care:

h_i reprezintă entalpia componentului i, kJ/kmol;
T — temperatura, K;
a_i, b_i, c_i — constante specifice componentului i.

Constantele a_i, b_i, c_i au fost determinate pe baza graficelor de entalpii din lucrarea [4].

Pentru etan, care are temperatura critică în intervalul (—74°C, + 50°C), au fost considerate, din motive de exactitate, două parabole, una pentru exprimarea entalpiei pînă la punctul critic și alta pentru exprimarea entalpiei deasupra punctului critic.

Valorile constantelor a_i, b_i și c_i sînt prezentate în tabelul 2.

II. Aplicații ale celor doi algoritmi de calcul

Pe baza modelului matematic prezentat, au fost întocmite două programe de calcul, corespunzătoare celor două metode de rezolvare propuse. Folosind aceleași date de intrare, și anume: cantitatea totală și compoziția amestecului inițial, temperatura și presiunea de stocare și presiunea finală a vaporizării, programele calculează temperatura minimă care poate fi atinsă în urma depresurizării adiabatice la presiunea finală a vaporizării, cantitatea și compoziția lichidului rezidual, precum și cantitatea și compoziția medie a vaporilor formați.

Pentru exemplificare, sînt prezentate rezultatele calculului destinderii diferențiale adiabatice în cazul unui recipient de gazolină care se depresurizează din cauza deschiderii supapei în conducta de faclă.

Presiunea inițială din recipient este de 35 bar la temperatura de stocare de 24°C.

Deoarece în situații frecvente supapele de siguranță se închid la presiuni inferioare presiunii indicate de proiect sau rămîn blocate în poziția deschis, în calcul au fost considerate diverse presiuni finale ale destinderii, și anume: 30; 25; 20; 15; 10; 5; 1,013 bar. Fiecare din aceste valori reprezintă o valoare posibilă la care se închide supapa de pe linia de faclă, iar ultima valoare corespunde situației cînd supapa rămîne blocată în poziția deschis.

Tabelul 3

REZULTATELE DESTINDERII DIFERENȚIALE ADIABATICE ÎN FUNCȚIE DE PRESIUNEA FINALĂ P_f

Component	P_o = 35 bar, T_o = 24°C		P_f = 30 bar, T_f = 21,3°C		P_f = 25 bar, T_f = 17,8°C		P_f = 20 bar, T_f = 13,33°C	
	L_{oi}, kmol	x_{oi}, fr.mol	L_i, kmol	x_i, fr.mol	L_i, kmol	x_i, fr.mol	L_i, kmol	x_i, fr.mol
Metan	6,00	0,060	4,38	0,046	2,92	0,033	1,68	0,020
Etan	45,00	0,450	41,85	0,444	38,37	0,434	34,39	0,420
Propan	34,75	0,348	33,93	0,360	33,01	0,374	31,94	0,390
Butan	14,00	0,140	13,89	0,147	13,77	0,156	13,64	0,167
i-Pentan	0,25	0,002	0,25	0 003	0,25	0,003	0,25	0,003
Total	100,00	1,000	94,30	1,000	88,32	1,000	81,90	1,000

Component	P_f = 15 bar, T_f = 7,04°C		P_f = 10 bar, T_f = − 2,81°C		P_f = 5 bar, T_f = − 21,1°C		P_f = 1,013 bar, T_f = − 56,98°C	
	L_i, kmol	x_i, fr. mol	L_i, kmol	x_i, fr. mol	L_i, kmol	x_i, fr. mol	L_i, kmol	x_i, fr. mol
Metan	0,72	0,010	0,16	0,002	0,01	0,000	0,00	0,000
Etan	29,57	0,396	23,53	0,356	15,66	0,283	6,81	0,160
Propan	30,62	0,410	28,86	0,437	26,30	0,476	22,68	0,534
Butan	13,49	0,181	13,30	0,201	13,04	0,236	12,76	0,300
i-Pentan	0,25	0,003	0,25	0,004	0,25	0,005	0,25	0,006
Total	74,65	1,000	66,10	1,000	55,26	1,000	42,50	1,000

Condițiile inițiale și rezultatele obținute cu algoritmul integrării riguroase, la presiunile considerate, sînt prezentate în tabelul 3.

În tabelul 4 sînt prezentate rezultatele destinderii adiabatice la presiunea de 1,013 bar a aceluiași amestec, obținute cu algoritmul volatilității relative medii. În tabelul 5 sînt prezentate comparativ rezultatele obținute prin cei doi algoritmi în cazul destinderii la presiunea atmosferică (1,013 bar).

Tabelul 4

REZULTATELE DESTINDERII DIFERENȚIALE ADIABATICE LA PRESIUNEA FINALĂ DE 1,013 BAR OBȚINUTE CU ALGORITMUL VOLATILITĂȚII RELATIVE MEDII

Component	P_o = 35 bar, T_o = 24°C		P_f = 1,013 bar, T_f = −58°C	
	L_{0i}, kmol	x_{0i}, fr.mol	L_i, kmol	x_i, fr.mol
Metan	6,00	0,060	0,00	0,000
Etan	45,00	0,450	8,28	0,182
Propan	34,75	0,348	24,10	0,529
Butan	14,00	0,140	12,97	0,284
i-Pentan	0,25	0,002	0,25	0,005
Total	100,00	1,000	45,60	1,000

Tabelul 5

REZULTATELE DESTINDERII DIFERENȚIALE ADIABATICE LA PRESIUNEA FINALĂ DE 1,013 BAR OBȚINUTE CU ALGORITMII DE CALCUL PROPUȘI

Component	Algoritmul integrării riguroase T_f = −56,98°C		Algoritmul volatilității relative medii T_f = −58°C		Diferența obținută prin cei doi algoritmi
	L_{ir}, kmol	x_i, fr.mol	L_{iv}, kmol	x_i, fr.mol	$\Delta = \left\lvert \frac{L_{ir} - L_{iv}}{L_{0i}} \right\rvert \cdot 100$
Metan	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
Etan	6,81	0,160	8,28	0,182	3,26
Propan	22,68	0,534	24,10	0,529	4,08
Butan	12,76	0,300	12,97	0,284	1,50
i-Pentan	0,25	0,006	0,25	0,005	0,00
Total	42,50	1,00	45,60	1,000	

Din acest ultim tabel, se constată o concordanță foarte bună a rezultatelor obținute prin cei doi algoritmi propuși. Concordanța se explică atît prin valorile, cît și prin modul cum variază cu presiunea volatilitățile relative față de propan (componentul cheie considerat în algoritmul volatilității relative medii) ale componenților amestecului. Deoarece vola-

Tabelul 6

VARIAȚIA VOLATILITĂȚILOR RELATIVE CU PRESIUNEA FINALĂ A DESTINDERII

P (bar)	α_{C_1/C_3}	α_{C_2/C_3}	α_{C_4/C_3}	α_{C_5/C_3}
30	13,8909	3,0926	0,3177	0,0128
25	15,658	3,2418	0,2991	0,0133
20	18,052	3,4310	0,2794	0,0141
15	21,733	3,6863	0,2569	0,0152
10	28,607	4,0591	0,229	0,0169
5	48,5298	4,7305	0,1878	0,0199
1,013	201,7495	7,0273	0,1033	0,0245

tilitatea relativă a metanului este foarte mare, iar cea a *i*-pentanului este foarte mică (tabelul 6), acești doi componenți sînt practic nedistribuiți în fazele rezultate prin destindere la presiunea atmosferică;

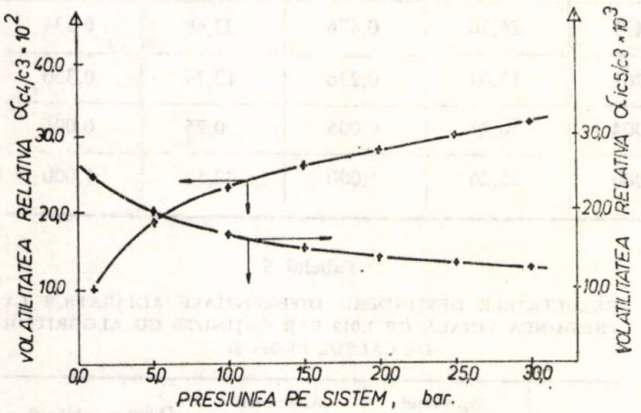


Fig. 3. Variația volatilităților relative față de propan ale *i*-pentanului și *n*-butanului, în funcție de presiune.

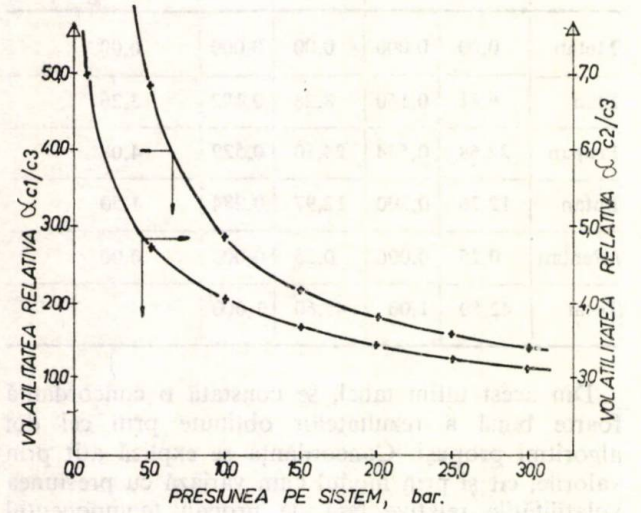


Fig. 4. Variația volatilităților relative față de propan ale metanului și etanului, în funcție de presiune.

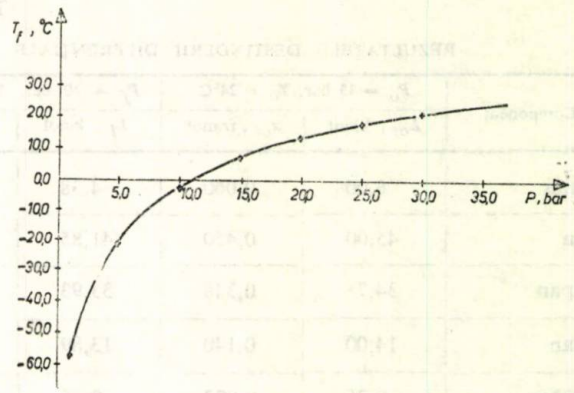


Fig. 5. Temperatura minimă atinsă prin detentă în funcție de presiunea finală a destinderii.

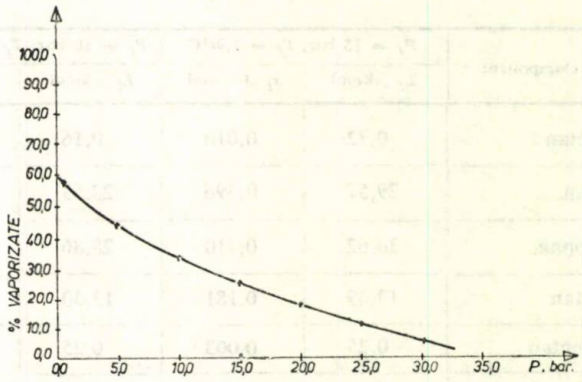


Fig. 6. Procentele vaporizate prin detentă în funcție de presiunea finală a destinderii.

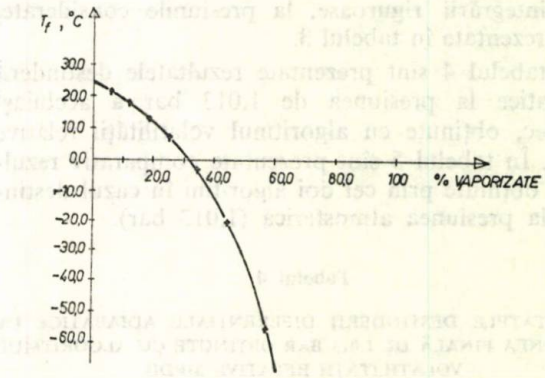


Fig. 7. Temperatura minimă atinsă în funcție de procentele vaporizate prin detentă.

metanul se vaporizează total, iar *i*-pentanul rămîne integral în lichidul rezidual.

Din figura 3 se constată o variație liniară a volatilității relative a *n*-butanului pe un interval mare al presiunii, de la 30 bar la aproximativ 7 bar, și, ca urmare a acestui fapt, rezultă o diferență mică între cantitățile de *n*-butan din lichidul rezidual calculate prin cei doi algoritmi.

Din figura 4 se constată o variație mai puternică a volatilității relative a etanului cu presiunea. Această variație determină diferența mai mare rezultată între cantitățile de etan din lichidul rezidual prin cei doi

algoritmi, diferenţe exprimate în procente faţă de cantitatea iniţială de etan.

Din figura 3 se remarcă variaţii opuse ale volatilităţilor relative ale *n*-butanului şi *i*-pentanului, în funcţie de presiune. Această comportare se datoreşte influenţei mult mai puternice a temperaturii asupra constantei de echilibru a *i*-pentanului, faţă de influenţa temperaturii asupra constantelor de echilibru ale tuturor celorlalte hidrocarburi din amestec.

Pe baza rezultatelor obţinute din calculul destinderii adiabatice, în condiţiile exemplului studiat, s-au reprezentat curbele din figurile 5, 6 şi 7 care redau variaţia temperaturii lichidului rezidual şi a procentului vaporizat cu presiunea la care are loc destinderea (fig. 5 şi 6) şi variaţia temperaturii lichidului rezidual cu procentul vaporizat (fig. 7).

Bibliografie

1. ROBU, I. V., „Procese şi aparate de separare în industria petrolului şi petrochimie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968.
2. MOSZYNSKI, K., „Metode numerice de rezolvare a ecuaţiilor diferenţiale ordinare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973.
3. * * * „Natural Gas Processors Association", Engineering Data Book, Tulsa, Oklahoma, Egit Ed., Third Printing, 1967.
4. MAXWELL, J. B., „Data Book on Hydrocarbon, Application to Process Engineering, D.", Van Nostrand Company, Inc., New York. 1950.

Intrat în redacţie: 30.X.1986.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A PEROXIDICARBONATULUI DE DICICLOHEXIL

Brevet R.S.R. nr. 89826

Invenţia se referă la un procedeu de obţinerea peroxidicarbonatului de diciclohexil, prin reacţia cloroformiatului de ciclohexil cu apă oxigenată, în prezenţa soluţiei apoase de hidroxid alcalin sau alcalino-pământos, şi a unui exces de 1—30%, de preferinţă 5—15% apă oxigenată. Se lucrează în prezenţa unui catalizator de transfer interfazic utilizat în proporţie de 0,00001—1 mol/mol de cloroformiat de ciclohexil de preferinţă 0,0001—0,001 mol/mol cloroformiat de ciclohexil, ales dintre săruri cuaternare de amoniu sau fosfoniu cu formula generală: $R_1R_2R_3R_4A^+X^-$ în care: A reprezintă azot sau fosfor, R_1, R_2, R_3, R_4 aceeaşi sau diferiţi, reprezintă alchil cu 1—16 atomi de carbon, benzil, iar X reprezintă un atom de halogen.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
— se poate realiza într-o instalaţie simplă cu consumuri energetice reduse;
— măreşte viteza reacţiei, deci capacitatea instalaţiei;
— creşte randamentul reacţiei şi puritatea produsului obţinut.

Dosar nr. 115316
Data înreg.: 23.07.84
Data public.: 30.07.86
Int. Cl.[4]: CO7Cl79/14
Titular: Centrul de Cercetări Rm. Vîlcea

CHIT PENTRU PROTECŢIA SUPRAFEŢELOR DIN BETON

Brevet R.S.R. nr. 90056

Invenţia se referă la un chit pentru protecţia suprafeţelor din beton, utilizat la acoperirea alveolelor de diferite mărimi şi obţinerea unei suprafeţe perfect netede a construcţiilor lucrate din beton prin turnare, sau a pereţilor prefabricaţi.

Chitul respectiv este constituit din 10—138 părţi emulsie copolimeră acrilo-vinilică, cu conţinut de solide de 50%, obţinută prin copolimerizarea în dispersie apoasă a 38—44% acetat de vinil şi 5—9% acrilat de 2-etilhexil, având viscozitatea la 25°C de 283—350 cP, 423—779 părţi material de umplutură ales din talc, barită, dolomită micronizată, carbonat de calciu precipitat şi mică, 0,5—50 părţi benzoat de sodiu în calitate de conservant, 5—52 părţi carboxietilceluloză, în calitate de îngroşător, 1—50 părţi hexametafosfat de sodiu în calitate de dispersant, 1—33 părţi pentaclorfenolat de sodiu în calitate de fungicid şi 130—402 părţi apă, părţile şi procentele fiind exprimate în greutate.

Chitul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
— are un timp de uscare scurt;
— după uscare formează o suprafaţă continuă umplînd foarte bine alveolele din beton;
— aderă perfect la beton şi permite o şlefuire uşoară, obţinîndu-se suprafeţe perfect netede cu minimum de efort.

Dosar nr. 116742
Data înreg.: 19.12.84
Data publicării: 30.08.86
Int. Cl.[4]: CO9D3/81
Solicitant: Centrul de Cercetării pentru Protecţii Anticorozive, Lacuri şi Vopsele, Bucureşti
Titular: Întreprinderea Chimică Sinteza — Oradea

PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI POLIZAHARIDE

Brevet R.S.R. nr. 90437

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unei polizaharide cu utilizări în industria farmaceutică şi alimentară.

Conform procedeului descris microorganismul Aureobasidium pullulans ICCF 68(M5-8), înregistrat în colecţia Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice sub nr. 138 se cultivă, sub agitare pe un mediu de cultură ce conţine surse asimilabile de carbon, alese dintre glucoză şi hidrolizat de făină pe porumb, peptonă ca sursă de azot şi săruri anorganice nutritive, la temperatura de 25—28°C, timp de 48—72 h, şi *p*H 5—7.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
— perioada de biosinteză este scurtă;
— randament ridicat în polizaharide;
— este simplu şi uşor de aplicat la scară industrială.

Dosar nr. 116799
Data înregistrării: 21.12.84
Data publicării: 30.10.86
Int. Cl.[4]: C12Nl/14// C12N1/645// C12P19/10// A61K31/715
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Antibiotice, Iaşi

RADU GIURCĂ
RAUL MIHAIL
SORIN STRAJA
STELIAN NICULESCU
EUGENIA BAY
MELANIA ARSENE
ELISABETA GHERGHEAȚĂ
ADRIANA STIHI

Obținerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană

IV. Optimizarea mediului de cultură prin modelare matematică

C.Z.: 66.096.1:681.5.015

Se prezintă cercetările în vederea optimizării mediului de biosinteză a catalazei cu Micrococcus lysodeikticus *prin elaborarea unui program experimental compus centrat rotabil și a unui model statistic. Dintre corelațiile statistice testate, cel mai indicat s-a dovedit a fi polinomul de gradul I. Pe baza modelului statistic, s-au stabilit concentrațiile componentelor mediului (extract de drojdie, glucoză, fosfat dipotasic și microelemente), care permit realizarea unor performanțe bune în biosinteza catalazei.*

The studies meant to optimize the biosynthesis medium of the catalase with Micrococcus lysodeikticus are presented being based on a centered, compound, changeable experimental programme and on a statistical model. Among the tested statistical correlations, the I degree polynomial proved to be the most adequate. Starting from the statistical model, the concentrations of the components of the medium (yest extract, glucose, dipotassic phosphate and microelements) have been established, giving way to good performances in the catalase biosynthesis.

Излагаются работы, имеющие целью оптимизировать среду биосинтеза катализы с помощью Micrococcus lysodeikticus. Были разработаны экспериментальная сложная центрированная вращаемая программа и статистическая модель. Из проверенных статистических выражений самым удачным оказался полином первой степени. На основе статистической модели были установлены концентрации компонентов среды (дрожжевой экстракт, глюкоза. дикалиевый фосфат и микроэлементы), позволяющие достичь хороших показателей в биосинтезе катализы.

Un factor important în optimizarea procesului de biosinteză îl reprezintă mediul de cultură utilizat pentru dezvoltarea microorganismelor [1]. Mediul trebuie să asigure necesarul nutritiv pentru producerea biomasei și energia utilizată în sinteza produșilor doriți [2, 3] dar, totodată, trebuie să îndeplinească unele condiții economice și tehnice. Ultimele considerente, care țin de reproductibilitatea și eficiența tehnologiei, impun realizarea unei biosinteze cu un cost minim pe unitatea de produs [4]. Acest deziderat presupune o sincronizare judicioasă a randamentelor și titrelor maxime ale produsului cu reducerea prețului de cost al mediului de cultură.

În această lucrare se prezintă cercetările efectuate în vederea stabilirii condițiilor optime, din punct de vedere nutritiv, dar și economic, ale mediului de cultură pentru biosinteza catalazei cu *Micrococcus lysodeikticus.*

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale și metode

Experimentele au fost realizate prin cultivarea submersă, la temperatura de 30°C, a tulpinii de *Micrococcus lysodeikticus.* NCTC 2665, în care a fost stimulată biosinteza de catalază [5, 6.]

Masa celulară a fost separată prin centrifugare, iar enzima a fost extrasă în tampon fosfat 0,1 M, pH = 7,0.

Determinarea activității catalazice s-a efectuat, în supernatant, prin metoda A s r u [7]. Activitatea specifică (AS) a fost exprimată în μmoli H_2O_2/min/mg proteină.

Determinarea proteinei solubile s-a făcut prin metoda L o w r y [8].

Substanța uscată celulară a fost determinată spectrofotometric, prin măsurarea densității optice la lungimea de undă de 570 nm.

Programul experimental

Mediul de cultură pentru biosinteza catalazei, stabilit în experimentele anterioare [5], conține: extract de drojdie, glucoză, $NaHCO_3$, K_2HPO_4, microelemente. În toate experiențele s-a menținut concentrația de $NaHCO_3$ la 0,85%, asigurîndu-se astfel valoarea optimă a pH-ului; pH = 8,0. Variabilele independente luate în considerație au fost: concentrația extractului de drojdie, a glucozei, a K_2HPO_4 și a microelementelor, notate prin x_1, x_2, x_3 și x_4.

Dr. biolog. RADU GIURCĂ, ing. SORIN STRAJA, ing. STELIAN NICULESCU, biolog EUGENIA BAY, biochim. MELANIA ARSENE, biochim. ELISABETA GHERGHEAȚĂ și biochim. ADRIANA STIHI, ICECHIM—București. Insttutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Domeniile de concentrație ale componentelor mediului exprimate ca limite ale variabilelor au fost:

$$0{,}5 \leqslant x_1 \leqslant 1{,}5 \text{ g/100 ml}$$

$$0{,}5 \leqslant x_2 \leqslant 2{,}5 \text{ g/100 ml}$$

$$1{,}0 \leqslant x_3 \leqslant 5{,}0 \text{ g/l}$$

$$10{,}0 \leqslant x_4 \leqslant 100{,}0 \text{ ml/l}$$

În stabilirea acestor domenii s-a ținut cont de concentrațiile inițial testate, precum și de necesitățile metabolice ale microorganismului [5].

În vederea optimizării mediului de biosinteză a catalazei s-a adoptat un program experimental compus centrat rotabil în x_1, x_2, x_3, x_4 [9]. Programul complet necesită 25 de puncte experimentale distincte, și anume 16 vîrfuri, un centru și 8 extreme pe axe. Fiecare experiență a fost efectuată la 3 timpi de biosinteză (20, 25, 30 h). S-au realizat simultan 21 de experiențe.

Prima etapă de lucru a conținut vîrfurile, centrul și 4 extreme pe axă. A doua etapă a conținut din nou vîrfurile și centrul și celelalte 4 extreme pe axă. A treia etapă a conținut vîrfurile, centrul și cele 4 extreme inferioare pe axe. S-au realizat astfel trei replicate pentru vîrfuri și centru și două replicate pentru extremele inferioare pe axe. Extremele superioare pe axe nu au fost replicate.

Modelarea statistică

În elaborarea modelului statistic pentru optimizarea mediului de cultură s-au luat în considerație variabilele independente x_1, x_2, x_3, x_4 precizate anterior, precum și variabila dependentă, notată y, care este activitatea catalazică totală (produsul dintre activitatea specifică catalazică și masa celulară acumulată în mediu), exprimată în UI × g/100 ml mediu.

S-au investigat trei corelații statistice: polinom de gradul I, polinom de gradul I cu interacțiuni și polinom de gradul II. Coeficienții acestor corelații statistice au fost identificați pe baza datelor experimentale de laborator, în cadrul programului experimental descris anterior. În vederea testării adecvanței corelațiilor statistice astfel obținute, s-au calculat următoarele teste: corelația multiplă, eroarea standard și testul F (tabelul 1) [9].

Tabelul 1

CORELAȚII PROPUSE PENTRU MODELUL STATISTIC

Timp, h	Corelația	Test F	Coeficientul corelației multiple	Eroare-standard
20	gr. I	185	0,963	387,00
	gr. I+int.	90	0,972	354,34
	gr. II	69	0,976	342,52
25	gr. I	178	0,961	427,15
	gr. I+int.	87	0,971	390,34
	gr. II	59	0,972	401,10
30	gr. I	171	0,960	406,62
	gr. I+int.	79	0,968	381,70
	gr. II	52	0,969	395,06

Se observă că eroarea-standard și coeficientul de corelație multiplă nu diferă semnificativ. Din analiza testului F rezultă, însă, că polinomul de gradul I este cel mai indicat.

Modelul matematic adoptat este, deci:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$$

valorile numerice ale coeficienților b_i fiind prezentate, pentru cei trei timpi de biosinteză investigați, în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE NUMERICE ALE COEFICIENȚILOR b_i

Coeficienții	Timp 20 h	Timp 20 h	Timp 30 h
b_0	—1039,13	—1613,75	—1323,22
b_1	5322,80	5641,82	5328,44
b_2	147,13	590,51	513,96
b_3	108,57	150,96	123,41
b_4	11,31	12,04	8,76

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Comparîndu-se valorile prezise de model cu datele experimentale, se constată că eroarea modelului față de experiment nu depășește eroarea experimentală. Din analiza testului t rezultă, cu un nivel de semnificație de 95%, că eroarea modelului față de experimente este 0, deci modelul nu prezintă erori sistematice. Din analiza testului F rezultă că dispersia erorilor modelului față de experimente este aceeași la cei trei timpi de biosinteză, această afirmație avînd nivel de semnificație de 95%. Sub aspectul erorilor față de experimente, modelul propus se comportă la fel pentru cei trei timpi de biosinteză și este acceptat cu un nivel de încredere de 99% [10].

Predicția modelului este prezentată grafic în diagrame (fig. 1, *a*, *b*, *c*).

S-a analizat sensitivitatea parametrică a sistemului în raport cu cele patru variabile independente. Ponderea relativă a fiecărei variabile este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

PONDEREA VARIABILELOR, %

Variabile	Timp 20 h	Timp 25 h	Timp 30 h
x_1	75,29	66,29	69,76
x_2	4,16	13,87	13,45
x_3	6,14	7,10	6,46
x_4	14,40	12,73	10,31

Se constată că ponderea variabilelor independente se modifică cu timpul de biosinteză. În general, variabila x_1, adică concentrația extractului de drojdie, are cea mai mare pondere, în jur de 70%, iar variabila x_3, concentrația K_2HPO_4, are o pondere mică,

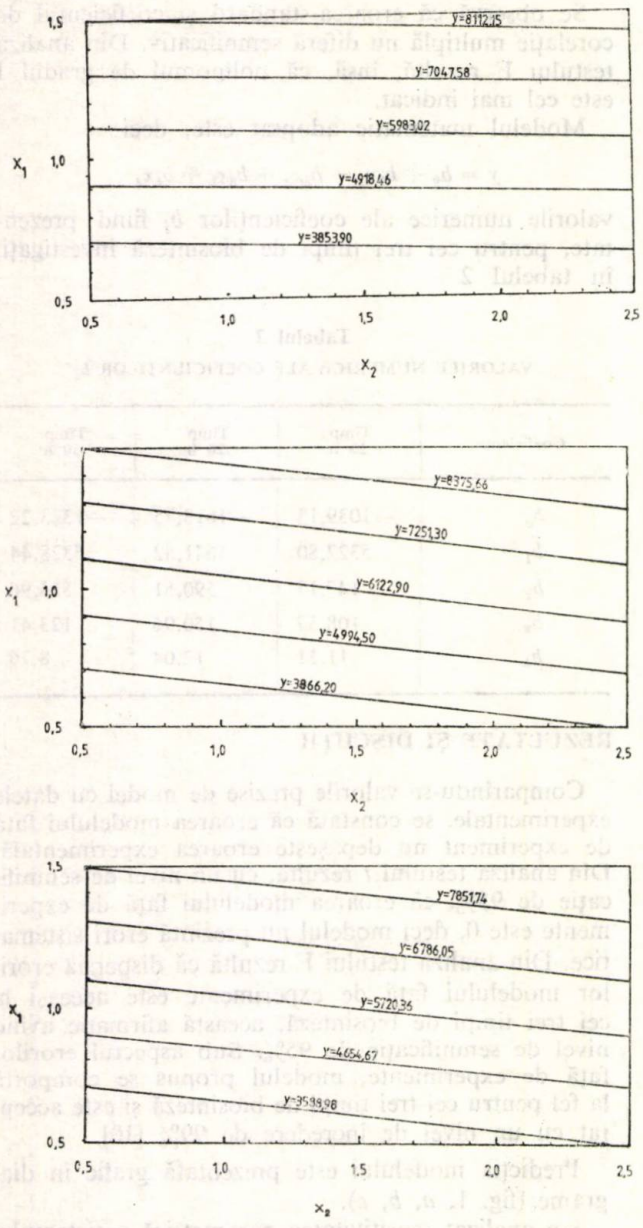


Fig. 1. Predicția modelului matematic privind variația activității catalazice totale funcție de compoziția mediului: $x_3 = 2{,}0$; $x_4 = 77{,}5$; *a* — timp de biosinteză: 20 h; *b* — timp de biosinteză: 25 h; *c* — timp de biosinteză: 30 h.

în jur de 7%. Concentrația microelementelor, deci variabila x_4, are o pondere de circa 12%. De remarcat este faptul că variabila x_2, concentrația glucozei, are un rol mic (pondere 4%), la timp de biosinteză de 20 h, aceasta crescînd pînă la 13% la timpi de biosinteză mai mari.

Pentru toate cele trei valori ale timpului de biosinteză, maximul se atinge atunci cînd x_1, x_2, x_3, x_4 au valori maxime, adică:

$$x_1 = 1{,}5 \text{ g/100 ml}$$

$$x_2 = 2{,}5 \text{ g/100 ml}$$

$$x_3 = 5{,}0 \text{ g/L}$$

$$x_4 = 100 \text{ ml/L}$$

Valorile lui y în punctul de maxim sînt:

$$y_{max} = \begin{cases} 8986{,}75 \text{ la timp} = 20 \text{ h} \\ 10284{,}05 \text{ la timp} = 25 \text{ h} \\ 9447{,}40 \text{ la timp} = 30 \text{ h} \end{cases}$$

Din analiza efectuată în vederea optimizării mediului de biosinteză a catalazei cu *Micrococcus lysodeikticus*, se constată că mediul folosit trebuie îmbunătățit în sursă de azot (extractul de drojdie). Aceasta influențează în mod hotărîtor evoluția sistemului, avînd o pondere majoră. Ca urmare, concentrația extractului de drojdie a fost mărită, prin extrapolare, de la 1 la 2%, obținîndu-se astfel un spor însemnat de s.u. celulară (peste 10 g s.u./l mediu, față de 4 g s.u./l mediu).

Necesarul de energie al celulelor în procesul de biosinteză este, în cele mai multe cazuri, asociat cu utilizarea sursei de carbon. Aceasta este folosită pentru producerea biomasei, dar poate afecta și biosinteza produsului. Ținînd cont de rezultatele experimentale ce indică, la 20 h timp de biosinteză, o pondere relativ mică a glucozei, sursa de carbon, asupra activității catalazice totale, dar care crește la timpi de biosinteză mari, s-a realizat o diminuare a consumului de glucoză de la 2 la 1%. Acest lucru permite atît creșterea optimă a masei celulare, dar asigură și randamente mari de biosinteză a catalazei.

Concentrațiile necesare de K_2HPO_3 și microelemente înscriind o pondere constantă (7%, respectiv 12%) în tot domeniul de biosinteză, în aceste cazuri s-a optat pentru concentrațiile minime în condițiile unui bioproces cu randamente superioare.

III. CONCLUZII

Optimizarea mediului de cultură folosind modelul statistic a condus, în final, paralel cu obținerea unor cantități mari de biomasă, la realizarea unor activități catalazice totale de la 5600 la 10284 UI × g/100 ml.

Prin aplicarea tehnicilor de extracție și purificare, activitatea preparatului obținut se caracterizează prin valori cuprinse între 40 000 și 50 000 UI.

Bibliografie

1. ZARNEA, G., MENCINICOPSCHI, GH. și BRĂGĂREA, S., „Bioingineria preparatelor enzmiatice microbiene", Ed. Tehnică, București, 1980, p. 122.
2. WANG, D. I. C., COONEY, C. L., DEMAIN, A. L., DUNNILL, P., HUMPHREY, A. E. și LILLY, M. D., „Fermentation and enzyme technology", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 93.
3. ZARNEA, G., „Tratat de microbiologie generală"., 2, Ed. Academiei R.S.R., București, 1984, p. 351.
4. CONNEY, C. L., „Biotechnology", 1, Ed. Rehm. H. J. and Reeds, G., (Verlag Chemie, Weinheim), 1981, p. 104.
5. GIURCĂ, R., NICULESCU, S., BAY, E. și ARSENE, M., Rev. Chim. (București), 36, nr. 8, 1985, p. 719.
6. GIURCĂ. R., BAY, E., VLĂDESCU, A., DORIN, R., ARSENE, M., GHERGHEAȚĂ, E. și STIHI, A., Al V-lea Simpzion de microbiologie industrială și biotehnologie, Iași, 1985.
7. ASRU, S. K., Anal. Biochem., 47, 1972, p. 389.
8. LOWRY, O. H., ROSEBRAUGH, N. J., FARR, L. A. și RANDALL, R. J. J. Biol. Chem., 193, 1951, p. 165.
9. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică", Ed. Științifică și Encliclopedică, București, 1976.
10. IOSIFESCU, M., MOINEAGU, C., TREBICI, V. și URSIANU, E., „Mică enciclopedie de statistică", Ed. Științifică și Encliclopedică, București, 1985.

Intrat în redacție: 28.III.1987.

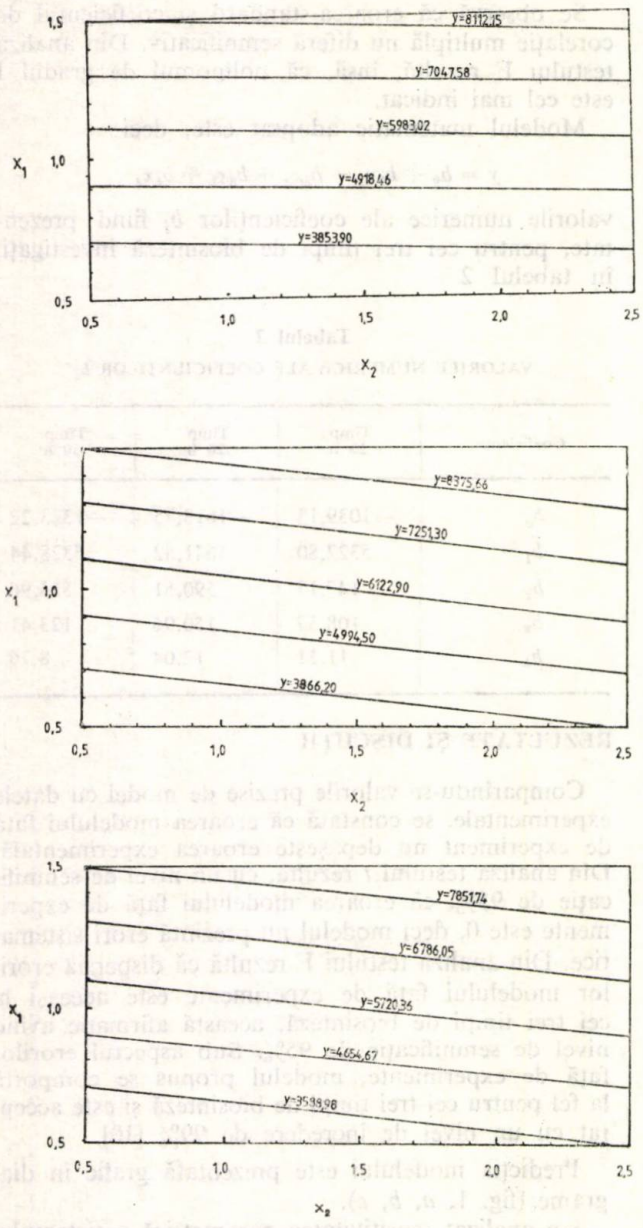


Fig. 1. Predicția modelului matematic privind variația activității catalazice totale funcție de compoziția mediului: $x_3 = 2{,}0$; $x_4 = 77{,}5$; *a* — timp de biosinteză: 20 h; *b* — timp de biosinteză: 25 h; *c* — timp de biosinteză: 30 h.

în jur de 7%. Concentrația microelementelor, deci variabila x_4, are o pondere de circa 12%. De remarcat este faptul că variabila x_2, concentrația glucozei, are un rol mic (pondere 4%), la timp de biosinteză de 20 h, aceasta crescînd pînă la 13% la timpi de biosinteză mai mari.

Pentru toate cele trei valori ale timpului de biosinteză, maximul se atinge atunci cînd x_1, x_2, x_3, x_4 au valori maxime, adică:

$$x_1 = 1{,}5 \text{ g/100 ml}$$

$$x_2 = 2{,}5 \text{ g/100 ml}$$

$$x_3 = 5{,}0 \text{ g/L}$$

$$x_4 = 100 \text{ ml/L}$$

Valorile lui y în punctul de maxim sînt:

$$y_{max} = \begin{cases} 8986{,}75 \text{ la timp} = 20 \text{ h} \\ 10284{,}05 \text{ la timp} = 25 \text{ h} \\ 9447{,}40 \text{ la timp} = 30 \text{ h} \end{cases}$$

Din analiza efectuată în vederea optimizării mediului de biosinteză a catalazei cu *Micrococcus lysodeikticus*, se constată că mediul folosit trebuie îmbunătățit în sursă de azot (extractul de drojdie). Aceasta influențează în mod hotărîtor evoluția sistemului, avînd o pondere majoră. Ca urmare, concentrația extractului de drojdie a fost mărită, prin extrapolare, de la 1 la 2%, obținîndu-se astfel un spor însemnat de s.u. celulară (peste 10 g s.u./l mediu, față de 4 g s.u./l mediu).

Necesarul de energie al celulelor în procesul de biosinteză este, în cele mai multe cazuri, asociat cu utilizarea sursei de carbon. Aceasta este folosită pentru producerea biomasei, dar poate afecta și biosinteza produsului. Ținînd cont de rezultatele experimentale ce indică, la 20 h timp de biosinteză, o pondere relativ mică a glucozei, sursa de carbon, asupra activității catalazice totale, dar care crește la timpi de biosinteză mari, s-a realizat o diminuare a consumului de glucoză de la 2 la 1%. Acest lucru permite atît creșterea optimă a masei celulare, dar asigură și randamente mari de biosinteză a catalazei.

Concentrațiile necesare de K_2HPO_3 și microelemente înscriind o pondere constantă (7%, respectiv 12%) în tot domeniul de biosinteză, în aceste cazuri s-a optat pentru concentrațiile minime în condițiile unui bioproces cu randamente superioare.

III. CONCLUZII

Optimizarea mediului de cultură folosind modelul statistic a condus, în final, paralel cu obținerea unor cantități mari de biomasă, la realizarea unor activități catalazice totale de la 5600 la 10284 UI × g/100 ml.

Prin aplicarea tehnicilor de extracție și purificare, activitatea preparatului obținut se caracterizează prin valori cuprinse între 40 000 și 50 000 UI.

Bibliografie

1. ZARNEA, G., MENCINICOPSCHI, GH. și BRĂGĂREA, S., „Bioingineria preparatelor enzmiatice microbiene", Ed. Tehnică, București, 1980, p. 122.
2. WANG, D. I. C., COONEY, C. L., DEMAIN, A. L., DUNNILL, P., HUMPHREY, A. E. și LILLY, M. D., „Fermentation and enzyme technology", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 93.
3. ZARNEA, G., „Tratat de microbiologie generală"., 2, Ed. Academiei R.S.R., București, 1984, p. 351.
4. CONNEY, C. L., „Biotechnology", 1, Ed. Rehm. H. J. and Reeds, G., (Verlag Chemie, Weinheim), 1981, p. 104.
5. GIURCĂ, R., NICULESCU, S., BAY, E. și ARSENE, M., Rev. Chim. (București), 36, nr. 8, 1985, p. 719.
6. GIURCĂ. R., BAY, E., VLĂDESCU, A., DORIN, R., ARSENE, M., GHERGHEAȚĂ, E. și STIHI, A., Al V-lea Simpzion de microbiologie industrială și biotehnologie, Iași, 1985.
7. ASRU, S. K., Anal. Biochem., 47, 1972, p. 389.
8. LOWRY, O. H., ROSEBRAUGH, N. J., FARR, L. A. și RANDALL, R. J. J. Biol. Chem., 193, 1951, p. 165.
9. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică", Ed. Științifică și Encliclopedică, București, 1976.
10. IOSIFESCU, M., MOINEAGU, C., TREBICI, V. și URSIANU, E., „Mică enciclopedie de statistică", Ed. Științifică și Encliclopedică, București, 1985.

Intrat în redacție: 28.III.1987.

PAUL VASILESCU
MARIANA STOICA
ADRIAN COSĂVEANU
AURELIA CERNENCO

Influența debitului de alimentare asupra caracteristicilor curgerii într-un reactor cu recirculare

C.Z.: 66.023.23:532.13

S-au studiat caracteristicile curgerii într-un reactor continuu cu amestecare mecanică pentru polimerizarea în emulsie, la trei valori ale debitului de alimentare. Distribuția duratelor de staționare (DDS) a fost determinată cu ajutorul metodei perturbație—răspuns, utilizînd radiotrasori. S-au determinat funcțiile DDS și momentele de ordinul I; pe baza acestora au fost identificate formele neideale de curgere. Verificarea datelor experimentale obținute la debitele pentru care s-au constatat abateri mici de la curgerea cu amestecare perfectă s-a făcut prin intermediul modelelor Cholette—Cloutier și respectiv, serie D—R.

The flow characteristics of a mechanical mixing continuous reactor for emulsion polymerization have been studied for three flow-rate values. The stationary time distribution (DDS) was determined by the disturbance-response method, using radiotracers. The DDS functions and the I order moments have been determined and the non-ideal flow has been identified. The experimental data obtained at flow-rates showing small deviation from the perfect mixing flow were verified by the Cholette—Cloutier model and by the D—R series, respectively.

Были изучены характеристики течения в непрерывном реакторе с механическим перемешиванием для полимеризации в эмульсии при трех значениях дебита подачи. Распределение времени стационирования (РВС) определялось с помощью метода пертурбация-ответ, с применением радиоиндикаторов. Были определены функции РВС и моменты 1-го порядка; на их основе идентифицированы неидеальные формы течения. Проверка экспериментальных данных, полученных для дебитов при которых отмечены небольшие отклонения от течения с идеальным смешением осуществлялась при помощи моделей Шолетт—Клутье и, соответственно, ряда Д-Р.

Amestecarea în reactoare cu recirculare în regim continuu este una dintre cele mai complexe operații de inginerie chimică, datorită multitudinii de factori care o influențează și concură la producerea unor forme de neidealitate. Acești factori pot fi grupați în funcție de configurația geometrică a reactorului și de condițiile de operare, după cum urmează [1]:

— agitator: turație, formă și diametru;

— șicane: formă, mărime, înclinare și poziție față de perete;

— alimentare: debit, viteza jetului de alimentare, poziția punctului de intrare a alimentării, diferența inițială de densitate între alimentare și conținutul vasului.

Există numeroase studii asupra efectelor, de multe ori nedorite, ale acestor factori asupra nivelului de amestecare în reactoare cu recirculare în regim continuu [2—7]; cu toate acestea, este dificil de stabilit o comportare generală datorită suprapunerii cauzelor de neidealitate care determină forme de manifestare greu de descris.

În lucrare se prezintă un studiu al influenței debitului de alimentare asupra caracteristicilor curgerii într-un reactor continuu cu recirculare, primul dintr-o serie de 12 reactoare de polimerizare în emulsie. Pentru determinarea distribuțiilor duratelor de staționare s-a recurs la metoda perturbație—răspuns cu radiotrasori.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experiențele au fost efectuate pe un reactor cilindric vertical de 12 m³, prevăzut cu manta de răcire exterioară și cu un sistem tubular de răcire interior, compus din 14 elemente, fiecare a cîte 4 țevi legate într-o coroană. Amestecătorul mecanic este format din două cadre și are o turație fixă de 46 rot/min. Alimentarea reactorului cu emulsie se face la partea inferioară, între amestecător și serpentinele de răcire, evacuarea efectuîndu-se prin preaplin, la partea supe-

Chim. PAUL VASILESCU, chim. MARIANA STOICA, ICECHIM — București.
Ing. ADRIAN COSĂVEANU, chim. AURELIA CERNENCO, ICECHIM— Laboratorul de cercetare, Borzești.

rioară a vasului. Temperatura de reacție a fost de 5—8°C, iar presiunea de 8 atm.

S-au determinat distribuțiile duratelor de staționare (*DDS*) pentru 3 valori ale debitului de alimentare, și anume: 8, 10 și 12 m³/h. S-a utilizat ca radiotrasor ^{24}Na sub formă de clorură de sodiu în soluție apoasă; acesta este inert față de mediul de reacție și se repartizează în faza apoasă. Marcarea sistemului s-a făcut prin semnal impuls în conducta de refulare a pompei dozatoare de emulsie. S-a măsurat activitatea radiotrasorului în probe de volum constant, prelevate din efluent la intervale egale de timp, prin intermediul unei sonde scintilatoare VA—S conectată la un numărător de impulsuri tip 20026, RFT — R.D.G.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datele experimentale, corectate conform rutinei radiometrice, au fost prelucrate pentru obținerea funcției de densitate $E(t)$ și, de asemenea, $E(\theta)$ ($\theta = t/\bar{t}$, unde t este timpul la care a fost prelevată proba, măsurat față de t_0 — momentul marcării sistemului, iar $\bar{t}$ — durata medie de staționare). Din acestea, pe baza relațiilor dintre funcțiile *DDS* [8], s-au calculat funcțiile de repartiție $F(\theta)$, funcțiile interne $I(\theta)$ și funcțiile de intensitate $\lambda(\theta)$.

S-a utilizat metoda momentelor pentru determinarea duratelor medii de staționare.

Identificarea efectelor debitului de alimentare asupra caracteristicilor circulației s-a făcut pe baza examinării formei curbelor de distribuție $E(\theta)$ și $\lambda(\theta)$ (fig. 1 și 2).

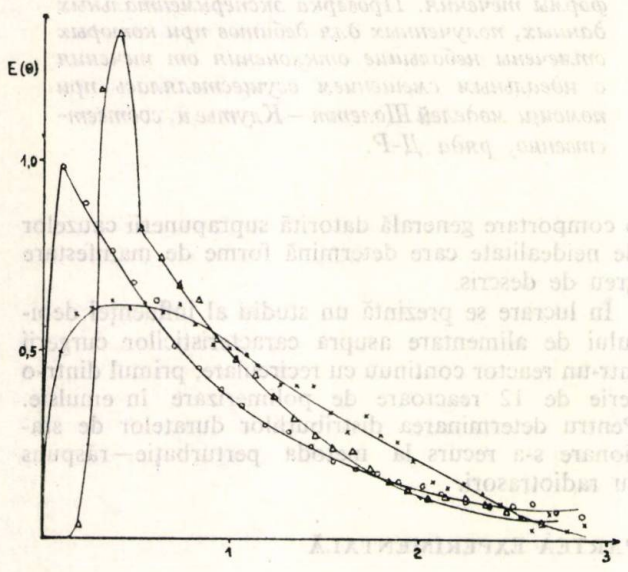


Fig. 1. Funcția de densitate $E(\theta)$ la cele trei valori ale debitului:
x, 0, Δ — rezultate experimentale pentru $D_v = 8$, 10 și, respectiv, 12 m³/h.

Pentru calcularea timpului adimensional $\theta = t/\bar{t}$ s-au utilizat valorile duratelor medii de staționare obținute pe baza datelor experimentale, și anume: 110 min (8 m³/h), 42 min (10 m³/h) și 49 min (12 m³/h).

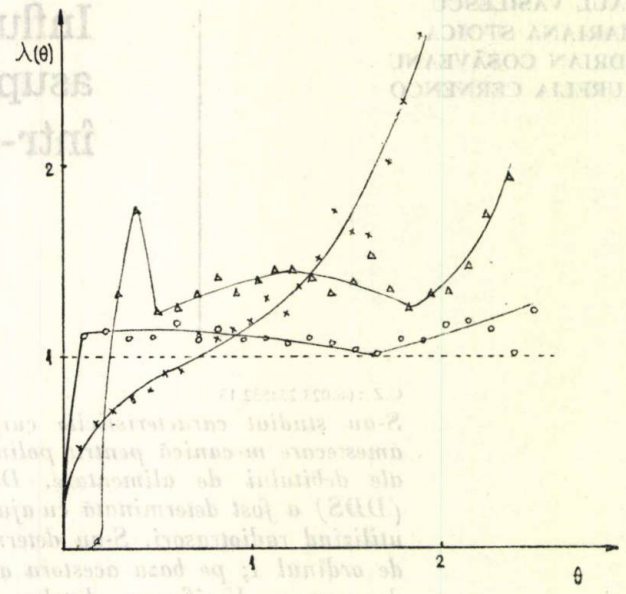


Fig. 2. Funcția de intensitate $\lambda(\theta)$ la cele trei valori ale debitului:
— — — $\lambda(\theta)$ teoretic pentru R; x, 0, Δ — rezultate experimentale pentru $D_v = 8$, 10 și, respectiv, 12 m³/h.

Boltirea accentuată a curbei $E(\theta)$ (fig. 1), cît și monotonia funcției $\lambda(\theta)$ (curba *I*, fig. 2) pe întregul domeniu de timp, în cazul debitului minim, demonstrează turbulența creată de turația prea mare a agitatorului în raport cu viteza liniară a jetului de alimentare.

La valoarea intermediară a debitului se constată o scădere exponențială a lui $E(\theta)$ fig. 1), similară curgerii cu amestecare perfectă. $\lambda(\theta)$ (fig. 2) indică existența unui scurtcircuit slab, dovedit de descreșterea ușoară a valorilor funcției de la $\theta < 1$ pînă la $\theta = 1{,}7$ și a unei zone stagnante, reliefată de creșterea relativ mică pentru $\theta > 1{,}7$.

În cazul debitului de 12 m³/h, funcția $E(\theta)$ (fig. 1) prezintă un maxim accentuat la $\theta \sim 0{,}4$, urmat de o scădere exponențială ce indică o circulație cu deplasare și amestecare parțială. Funcția de intensitate confirmă acest mod combinat de curgere (fig. 2). Aceste forme de neidealitate pot fi atribuite neconcordanței dintre debitul de alimentare și turația amestecătorului; creșterea vitezei liniare a jetului alimentat în zona de amestecare determină deplasarea unui volum în zona stagnantă, acest efect propagîndu-se printr-un mecanism de curgere cu deplasare.

Verificarea datelor experimentale pentru debitul intermediar s-a făcut cu un model recomandat pentru circulații apropiate de amestecarea ideală, și anume modelul Cholette — Cloutier [1], cu un parametru V_R/V (V_R — volumul efectiv de amestecare, V — volumul reactorului). Conform modelului, funcția de distribuție are expresia:

$$E(\theta) = V/V_R e^{\exp}\ (-V/V_R\theta)$$

Circulația corespunde modelului, fiind confirmată de înscrierea datelor experimentale pe o dreaptă de forma:

$$\log E(\theta) = 0{,}0386 - 0{,}4472\ \theta \qquad \text{(fig. 3)}$$

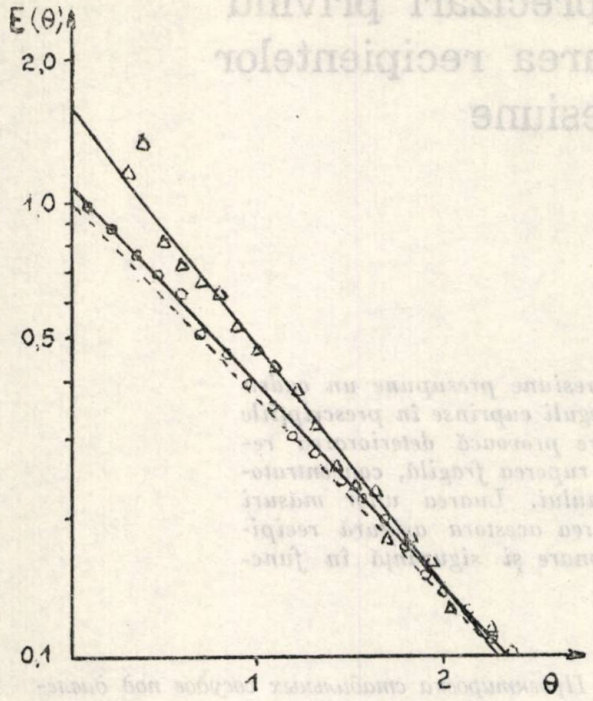


Fig. 3. Reprezentarea semilogaritmică $E(\theta)$—θ:
— — — $E(\theta)$ teoretic pentru R; 0, Δ — rezultate experimentale pentru D_p=10 şi 12 m³/h.

Din valoarea ordonatei la origine $V/V_R = 1{,}09$ se obţine parametrul $V_R/V = 0{,}91$. Funcţia de densitate are expresia:

$$E(\theta) = 1{,}09 \exp(-1.09.\theta)$$

Conform modelului, volumul efectiv de amestecare reprezintă 91% din volumul de reacţie.

Pentru verificarea datelor experimentale obţinute la debitul maxim, s-a aplicat un model $D-R$ [9] cu un parametru V_R/V sau V_D/V (V_D — volumul cu deplasare totală, $V_R + V_D = V$), pentru care funcţia de distribuţie $E(\theta)$ este de forma:

$$E(\theta) = V/V_R \exp\,[-V/V_R(\theta - V_D/V)]$$

Reprezentarea în coordonate semilogaritmice a acestei funcţii este dreapta:

$$\log E(\theta) = 0{,}2028 - 0{,}5250\ \theta \qquad \text{(fig. 3)}$$

Din valoarea pantei, $-0{,}5250$, se calculează raportele $V_R/V = 0{,}82$ şi, respectiv, $V_D/V = 0{,}18$.

Funcţia de distribuţie are expresia:

$$E(\theta) = 1{,}22 \exp\,[-1{,}22(\theta - 0{,}18)]$$

Conform parametrilor calculaţi, volumul efectiv de amestecare ocupă 82% din volumul total al emulsiei din reactor, iar restul de 18% reprezintă fracţiunea din volumul de emulsie în care curgerea poate fi considerată cu deplasare totală.

Analiza valorilor reprezentînd volumele efective de amestecare conduce la concluzia că debitul de 10 m³/h este recomandat pentru realizarea unei circulaţii cît mai apropiate de cea ideală.

Evaluarea acestor rezultate demonstrează posibilităţile unice ale tehnicii trasorilor radioactivi de a furniza informaţii în ceea ce priveşte efectele parametrilor specifici sistemului asupra caracteristicilor de curgere, cu influenţă directă în desfăşurarea proceselor de polimerizare care au loc în reactoare la scară de laborator, pilot sau industrială.

Bibliografie

1. CHOLETTE, A. şi CLOUTIER, L., Can. J. Chem. Eng., 37, nr. 3, iun. 1959, p. 105.
2. CLOUTIER, L. şi CHOLETTE, A., Can. J. Chem. Eng., 46, nr. 2, apr. 1968, p. 82.
3. GARCEAU, J., CLOUTIER, L. şi CHOLETTE, A., Can. J. Chem. Eng., 46, nr. 2, apr. 1968, p. 88.
4. PAQUET, M. şi CHOLETTE, A., Can. J. Chem. Eng., 50, nr. 3, iun. 1972, p. 348.
5. GOLOVANCHIKOV, A. B., Reol. Protsessy Appar. Khim. Tekhnol, 1981, p. 32.
6. HARVEY, I. şi GREAKES, A., Chem. Eng. Res. Des., 61, nr. 2, 1983, p. 136.
7. MARCONI, K. şi VALISTAS, J., AIChEJ., 29, nr. 3, 1983, p. 513.
8. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
9. HIMMELBLAU, D. M. şi BISCHOFF, K. B., „Process Analysis and Simulation. Deterministic Systems", J. Wiley, New York, 1968.

Intrat în redacţie: 25.III.1987.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A HEXAMETAFOSFATULUI DE SODIU

Brevet R.S.R. nr. 90074

Conform procedeului descris în invenţie, se supune reacţiei acid fosforic de extracţie, provenit din fosforite, desulfatat şi defluorurat în prealabil prin procedeele cunoscute şi/sau purificat avansat de ionii de SO_4^{2-}, utilizînd carbonat de bariu şi tratat cu sulfat feros pentru reducerea ionilor coloraţi. Acidul astfel obţinut se neutralizează apoi la titrul metalic, TM = 1,0, cu sodă calcinată, ortofosfatul monosodic fiind în continuare tratat cu amoniac pînă la valoarea TM = 1,2—1,5 respectiv, la valoarea *p*H-ului de 6,5—7,0, la temperaturi de 75—95°C. Urmează înlăturarea turtei de fosfaţi metalici prin filtrare. Soluţia de fosfat de sodiu şi de amoniu se concentrează la densitatea de circa 1,6 g/cm³ şi se piroge-

nează la peste 627°C, timp de 30—45 min, obţinîndu-se hexametafosfat de sodiu de calitate superioară, cu peste 85% substanţă activă, incolor, uşor solubil în apă.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea unui hexametafosfat de sodiu de calitate superioară, utilizînd acid fosforic de extracţie şi nu acid fosforic pur;

— nu necesită aparatură de construcţie specială, în raport cu procedeele cunoscute.

Dosar nr. 115880
Data înregistrării: 01.10.84
Data publicării: 12.01.87
Int.Cl.³: CO1B25/445
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice, Valea Călugărească, jud. Prahova

IOAN LUPUȚIU

Unele precizări privind proiectarea recipientelor sub presiune

C.Z.: 66.023:2:66.0832

Proiectarea recipientelor stabile sub presiune presupune un cadru mult mai larg decît respectarea unor reguli cuprinse în prescripțiile tehnice oficiale. Principalele cauze care provoacă deteriorarea recipientelor confecționate din oțel sînt: ruperea fragilă, concentratorii de tensiune și acțiunea hidrogenului. Luarea unor măsuri eficiente pentru limitarea și contracararea acestora asigură recipientelor o mai mare durată de funcționare și siguranță în funcționare.

The designing of the stable vessels under pressure requires a very exact observance of the rules in the official technical regulations. The main causes of the steel vessels failure are: fragile breakage, stress concentrators and hydrogen effect. It is necessary to take eflcient steps for limiting and hindering the effects above in order to ensure a longer life and a better functioning of the vessels.

Проектировка стабильных сосудов под давлением предполагает нечто большее чем простое соблюдение правил, предусмотренных в официальных инструкциях. Главные причины, ведущие к повреждению стальных сосудов это хрупкое разрушение, концентраторы напряжения и действие водорода. Принятие эффективных мер по ограничению и предотвращению этих факторов обеспечивает более длительную и более надежную работу сосудов.

Pentru proiectarea recipientelor sub presiune nu există o prescripție sau o normă unică atotcuprinzătoare care să acopere toate cazurile posibile apărute în practică. Aprecierea și luarea în calcul a tuturor condițiilor care influențează funcționarea respectiv proiectarea recipientului rămîne la latitudinea proiectantului utilajului. În măsura în care proiectantul ține cont de aceste lucruri, depinde buna funcționare a utilajului în condiții de deplină siguranță.

În cele ce urmează se vor prezenta cîteva din problemele importante care apar la elaborarea proiectului unui recipient sub presiune.

1. Cadrul general de proiectare

La proiectarea unui recipient sub presiune trebuie să se țină cont de toate condițiile specifice în care lucrează.

Măsurile suplimentare de proiectare și execuție față de prescripțiile oficiale sînt dictate, în general, de mediul de lucru și de natura procesului tehnologic în care este încadrat recipientul.

În industria chimică, parametrii de funcționare variază în limite largi, respectiv de la —200°C la temperaturi de peste 1000°C și de la presiuni absolute apropiate de zero la presiuni ce depășesc 200 MPa. La aceste condiții, de cele mai multe ori, se adaugă funcționarea în condiții de vibrații, respectiv șocuri și/sau acțiunea erozivă și corosivă a mediului de lucru. Supus unor astfel de solicitări, un recipient trebuie să funcționeze continuu (exceptînd perioadele de întrerupere pentru revizii) pînă la o durată de funcționare de 10÷20 ani.

Principalele cauze care provoacă sau grăbesc deteriorarea sau avarierea recipientelor stabile din oțel, în ordinea frecvenței lor sînt:

— ruperea fragilă a peretelui metalic;

— existența sau apariția unor concentratori mari de tensiuni;

— acțiunea hidrogenului și a hidrogenului sulfurat.

2. Ruperea fragilă

Ruperea fragilă este un fenomen mult studiat în ultima vreme, formînd subiectul mai multor cărți și articole de specialitate [2, 3]. Referindu-se la unele constatări din literatura referitoare la recipiente sub presiune, autorii pot sublinia următoarele:

— începînd de la grosimea de 30 mm a peretelui recipientului, se observă o tendință de deplasare a liniei CAT din diagrama Pellini (fig. 1.) [4] spre temperaturi mari;

Ing. IOAN LUPUȚIU, Centrala Industrială de Rafinării și Petrochimie — Brazi

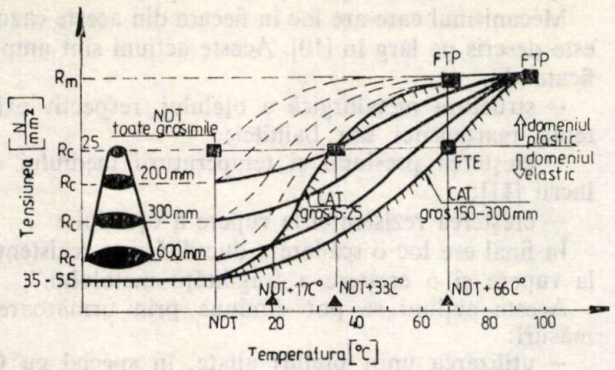


Fig. 1. Diagrama de analiză a ruperii [4].

— temperatura de fragilizare (*NDT*), temperatura la care trebuie garantată o rezilienţă minimă şi temperatura minimă de funcţionare sînt trei temperaturi diferite care numai în anumite cazuri se confundă;

— oţelurile cu valori ridicate ale rezilinţei de rupere, respectiv de curgere, prezintă o sensibilitate excesivă la rupere fragilă.

Diagrama Pellini este destinată oţelurilor cu o grosime de pînă la 150 mm; de la această grosime în sus se foloseşte altă diagramă, care are curba *CAT* deplasată la dreapta. Dar, aşa cum s-a amintit, tendinţa de deplasare apare deja de la grosimi de peste 30 mm.

Stabilirea temperaturii minime în funcţionare a peretelui metalic este de maximă importanţă pentru stabilirea temperaturii de fragilizare şi a temperaturii la care trebuie garantată rezilienţa.

În practica de proiectare se renunţă, de obicei, la calculele de transmitere a căldurii şi se adoptă, ca valoare minimă pentru peretele metalic, temperatura cea mai scăzută a fluidului de lucru. Această situaţie este valabilă dacă presiunea din recipient nu creşte decît după ce temperatura peretelui metalic s-a apropiat de temperatura fluidului de lucru. Funcţionarea unui recipient în astfel de condiţii presupune existenţa unor dispozitive de siguranţă care să limiteze creşterea presiunii peste valoarea de 20 % din presiunea de calcul, pînă cînd temperatura din peretele metalic se stabilizează.

De cele mai multe ori, temperatura minimă a peretelui metalic se alege egală cu cea mai mică dintre următoarele valori:

— temperatura cea mai scăzută a fluidului de lucru la o presiune egală sau mai mare de 20% din presiunea de calcul;

— temperatura medie a celor mai friguroase zile din zona geografică în care funcţionează recipientul, la o presiune egală sau mai mare de 20% din presiunea de calcul;

— temperatura la care se execută încercarea de presiune hidraulică sau pneumatică a recipientului.

Pentru stabilirea temperaturii la care trebuie garantată o valoare minimă a rezilienţei sau energiei de rupere (conf. prescripţiei ISCIR — C_4 : 35J/cm², respectiv 28J) se pot folosi mai multe metode [5]. Dintre toate se pare că cea mai completă ar fi metoda IRSID recomandată prin — A 36010.

Aşa cum s-a amintit, oţelurile cu caracteristici de rezistenţă ridicate manifestă o sensibilitate la rupere fragilă. Din acest motiv, în literatură se indică valori mai mari pentru energia de rupere decît cele prevăzute în prescripţiile oficiale. De exemplu, în [6], se prescriu valori mai mari decît valoarea minimă din ASTM Code Vol VIII (S.U.A.) [7], conform tabelului 1

Tabelul 1

VALORILE ENERGIEI DE RUPERE [6] kV (J)

Clasa de calitate	Tipul oţelului	Grosimea s (mm)	Temp. minimă a metalului (°C)			
			≤—29	29÷0	0÷15	15÷49
Oţel carbon necalmat sau semicalmat	$R_{0,2} \leq 245$ N/mm² $R_m \leq 455$ N/mm²	$s \leq 12,7$	20/16	—	—	—
		$12,7 < s \leq 38$	20/16	20/16	20/16	—
		$s > 38$	34/27	34/27	34/27	34/27
	$R_{0,2} \leq 280$ N/mm² $R_m \leq 595$ N/mm²	$s \leq 12,7$	20/16	—	—	—
		$12,7 < s \leq 38$	34/27	34/27	34/27	—
		$s > 38$	47/38	47/35	47/28	47/28
Oţel carbon slab aliat şi complet calmat	$R_{0,2} \leq 300$ N/mm²	$s \leq 12,7$	27/20	—	—	—
		$12,7 < s \leq 38$	34/27	34/27	34/27	—
		$s > 38$	47/38	47/38	47/38	47/38
	$R_{0,2} \leq 490$ N/mm²	$s \leq 12,7$	41/34	41/34	—	—
		$12,7 < s \leq 38$	47/38	47/38	47/38	47/38
		38	61/49	61/49	61/49	61/49
Oţel de înaltă rezistenţă	$R_{0,2} > 490$ N/mm² $R_m \leq 875$ N/mm²	$s \leq 12,7$	41/34	41/34	—	—
		$12,7 < s \leq 25,4$	61/49	61/49	61/49	61/49
		$s > 25,4$	81/65	81/65	81/65	81/65
Aliaje cu nichel	Ni ≤ 3,5%	toate grosimile	27/20	—	—	—
	Ni ≤ 9%		34/27	—	—	—

Epruvetele utilizate au secţiunea 10×10 mm

Notaţia 20/16 reprezintă; primul număr, valoarea energiei de rupere medie pe 3 epruvete; al doilea, valoarea minimă admisă la o singură epruvetă din set.

3. Concentratori de tensiune

Concentratorii de tensiune favorizează creşterea locală a tensiunilor, ceea ce poate produce o curgere locală sau amorsarea şi propagarea unei fisuri. Aceşti concentratori se pot datora formei constructive impusă recipientului (racorduri, variaţii de secţiuni etc.) sau unor abateri de la formele geometrice normale (ovalităţi, aplatizări etc.).

Relaţiile uzuale pentru calculul tensiunilor din elementele recipientului se bazează pe presupunerea că acţiunea care produce tensiunea este continuă, uniform distribuită, stabilă şi se desfăşoară în întregul element, rămînînd în domeniul elastic. Cînd una dintre aceste presupuneri este anulată printr-o formă constructivă exemplificată mai înainte (racorduri, ovalităţi etc.), apar neregularităţi în distribuţia tensiunilor pe o porţiune mică, numite din această cauză tensiuni locale sau concentratori de tensiune. Deci, tensiunile calculate cu relaţiile normale trebuie multiplicate cu un factor de concentrare a tensiunilor α_k, definit ca raportul dintre tensiunea maximă şi tensiunea rezultată din relaţiile uzuale:

$$\sigma_{max} = \alpha_k \cdot \sigma$$

În general, factorul α_k nu se poate determina analitic, ceea ce necesită folosirea unor metode experimentale. Astfel se stabilesc valori pentru α_k în cazul unei găuri circulare sau eliptice într-o manta cilindrică, racorduri în partea cilindrică sau în capace eliptice, ovalităţi şi aplatizări la recipiente supuse la presiune interioară [8, 9].

În cazul unei solicitări dinamice, tensiunea maximă se obţine multiplicînd factorul de concentrare static (α_{st}) cu tensiunea dinamică σ_d calculată pentru cazul respectiv:

$$\sigma_{max} = \alpha_{st} \cdot \sigma_d$$

Efectul concentratorilor de tensiune creşte dacă se adaugă tensiunile remanente de la operaţiile de curbare, ambutisare, sudare sau prelucrare prin aşchiere. În general, orice recipient executat prin sudare ar trebui supus integral unei operaţii de recoacere de detensionare. Tensiunile remanente în urma acestui tratament scad, cele rămase sînt aproximativ egale cu limita de curgere a oţelului la temperatura la care s-a făcut tratamentul:

$$\sigma_{rem} \approx R_c^t$$

Tratamentul termic fiind o operaţie costisitoare şi dificilă, mai ales în cazul recipientelor cu gabarit mare, aplicarea lui se poate restrînge la cazurile tratate în literatura de specialitate sau prescripţii (cum ar fi art. 3.19—3.21. din prescripţia C_4).

4. Acţiunea hidrogenului

Hidrogenul este unul dintre mediile care produc schimbări critice în structura materialului din care este confecţionat un recipient. Acţiunea hidrogenului asupra elementelor din oţel se manifestă prin:

a) distrugerea şi fisurarea fragilă a peretelui recipientului în care hidrogenul se află sub presiune;

b) aşa-numita boală de hidrogen, care se manifestă prin formarea unor umflături (blistering) pe suprafaţa elementelor din oţel, chiar şi la temperaturi moderate;

c) decarburarea oţelului la temperaturi ridicate.

Mecanismul care are loc în fiecare din aceste cazuri este descris pe larg în [10]. Aceste acţiuni sînt amplificate de:

— structura metalurgică a oţelului, respectiv existenţa martensitei sau bainitei;

— creşterea presiunii şi temperaturii mediului de lucru [11];

— creşterea rezistenţei la rupere a oţelului.

În final are loc o scădere a ductilităţii, a rezistenţei la rupere şi o creştere a fragilităţii metalului.

Aceste acţiuni se pot diminua prin următoarele măsuri:

— utilizarea unor oţeluri aliate, în special cu Cr şi Mo, conform domeniilor figurate în diagrama Nelson, care au o tenacitate bună, respectiv $R_{0,2} < \frac{N}{mm^2} < 630$ şi $HRC < 22$;

— tratarea termică a ansamblului pentru eliminarea tensiunilor reziduale, în special a celor rămase de la procedeul de sudare;

— folosirea de inhibitori de coroziune;

— utilizarea de semifabricate (table, bare, forjate) care să aibă un număr minim de defecte;

— protejarea suprafeţelor la interior prin acoperiri cu vopsele sau lacuri pe bază de răşini epoxidice şi poliuretanice;

— protejarea suprafeţelor la interior cu straturi metalice, în special nichel depus electric sau prin placaje executate din oţeluri aliate cu 11—13% Cr Si cu Mo, W, V sau cu oţeluri de tip Cr/Ni/TI cu conţinut scăzut de carbon ($\leqslant 0{,}03\%$).

5. Concluzii

Din scurta prezentare făcută se desprinde multitudinea problemelor care se pun în cazul proiectării recipientelor sub presiune, probleme pe care prescripţiile oficiale nu le acoperă decît parţial. De aceea, este necesară studierea amănunţită a condiţiilor de funcţionare şi de montaj ale recipientului.

Soluţiile prin care se rezolvă aceste probleme, respectiv asigurarea gradului de siguranţă în funcţionare, folosesc în puţine cazuri soluţia clasică de mărire a rezistenţei oţelului sau a grosimii peretelui; de cele mai multe ori, soluţiile se realizează printr-o îmbunătăţire a calităţii materialului folosit, prin măsuri constructive, cum ar fi adaptarea formei geometrice sau micşorarea efectelor dăunătoare ale mediului de lucru.

Bibliografie

1. * * * Prescripţii tehnice ISCIR, C4—83, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
2. CIOCLOV, D., „Mecanica ruperii materialelor", Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1977.
3. PANĂ, T., „Aplicaţii inginereşti ale mecanicii ruperilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.
4. PELLINI, W. S. Welding Research Supplement, mart. 1971, p. 91
5. CHESA, I., LAŞCU-SIMION, N., NEDELCU, C., RIZESCU, C. şi TEODORESCU, M., „Alegerea şi utilizarea oţelurilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
6. CLARKE, J. S. Hydrocarbon Processing, iun. 1970, p. 79.
7. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Division 1, 1980.
8. HARVEY, J., „Modern Pressure Vessels", Von Nostrand Company, New York, 1974.
9. RENERT, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 26, nr. 12, 1975, p. 1 029.
10. PAVEL, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 1, 1981, p. 71; nr. 2, 1981, p. 176.
11. BONNER, W. A., Hydrocarbon Processing, mai 1977, p. 71.

Intrat în redacţie: 24.IX.1986.

ALECSANDRU PAVEL
AUREL CONSTANTIN

Calculul coşului tronconic al reactoarelor din instalaţiile de hidrotratare a uleiurilor

C.Z.: 66.023.23.001.13

Se elaborează o nouă modalitate de calcul, din punct de vedere mecanic, fundamentată pe preceptele moderne ale rezistenţei şi stabilităţii structurilor de tip recipient. Se prezintă un exemplu de calcul.

A new calculation model is presented, based on the newest principles of the strength and stability of the vessel type structures. A calculation example is given.

Разработан новый способ расчета, с механической точки зрения, основанный на современных понятиях о прочности и стабильности структур типа сосудов. Излагается примерный расчет.

În urma exploatării tehnologice mai mult sau mai puţin îndelungate a reactoarelor din instalaţiile de hidrotratare a uleiurilor, s-a constatat o deteriorare prematură a coşului tronconic şliţuit, plasat la gura

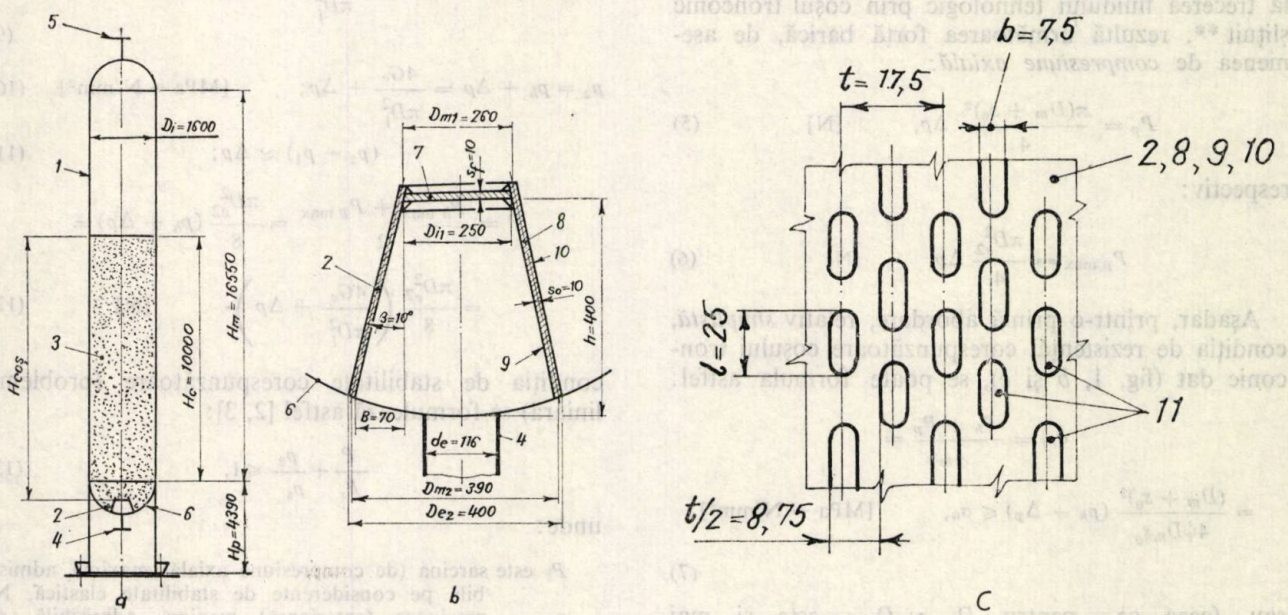


Fig. 1. Coşul tronconic al reactoarelor din instalaţiile de hidrotratare a uleiurilor:
a — schiţa principială a reactoarelor; *b* — schiţa constructivă a coşului tronconic; *c* — şliţurile (fantele) coşului tronconic; *1* — corpul (mantaua) reactorului; *2* — coşul tronconic, cu şliţuri (fante) multiple; *3* — catalizatorul; *4* — racordul tehnologic inferior; *5* — racordul tehnologic superior; *6* — fundul inferior al reactorului; *7* — fundul plat al coşului tronconic; *8, 9, 10* — suprafeţele mediană, interioară şi exterioară ale coşului tronconic; *11* — şliţurile (fantele) coşului tronconic.

racordului principal al fundului inferior (fig. 1), în general, coşul respectiv cedînd prin pierdere de stabilitate (colaps). De cele mai multe ori, coşurile tronconice astfel avariate au prezentat numeroase şliţuri (fante) înfundate cu catalizator, ceea ce s-a putut constata în mod direct numai cu prilejul efectuării reviziilor interioare periodice, scadente sau ocazionale. Evident, prin obturarea şliţurilor (fantelor), starea de solicitare a coşurilor tronconice a afectat mutaţii barice cu efecte net defavorabile, ceea ce a impus elaborarea unei noi modalităţi de calcul, din punct de vedere mecanic, fundamentate pe preceptele moderne ale rezistenţei şi stabilităţii structurilor de tip recipient [2, 3].

La nivelul secţiunii transversale aflate la semiînălţimea $h/2$ a coşului tronconic (fig. 1, *b*), secţiunea avînd aria:

$$A_m = \pi\psi D_m s_0 = \pi D_m s_0 \left(1 - \frac{b}{t}\right), \qquad (1)$$

se admite — în mod acoperitor din punctul de vedere al *calculului de rezistenţă* că presiunea hidrostatică p_h are valoarea corespunzătoare încărcării totale cu catalizator, adică:

$$p_h = \gamma_c H_c' = \frac{4G_c}{\pi D_i^2}, \qquad (2)$$

acesteia revenindu-i următoarea forţă rezultantă din *compresiune axială* (aici şi în continuare, se are în vedere că unghiul $\beta = 10°$ este foarte mic):

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti. Facultatea de Utilaje Tehnologie Petroliere.
Ing. AUREL CONSTANTIN, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.

$$P_h = \frac{\pi(D_m + s_0)^2}{4} p_h, \quad [\text{N}] \qquad (3)$$

respectiv*:

$$P_{h\,\max} = \frac{\pi D_{e2}^2}{4} p_h, \quad [\text{N}] \qquad (4)$$

în care:

D_m este diametrul mediu al coşului la semiînălţimea sa, mm;
D_i — diametrul interior tehnologic al mantalei cilindrice a reactorului, mm;
D_{e2} — diametrul exterior maxim (la bază) al coşului, mm;
s_0 — grosimea peretelui tronconic al coşului, mm;
t, b — pasul şi, respectiv, lăţimea şliţurilor (fantelor), mm;
H_c' — înălţimea echivalentă ($H_c' > H_c$, unde $H_c' = 4G_c/\pi D_i^2 \gamma_c$) a încărcăturii de catalizator, m;
G_c, γ_c — greutatea totală, N şi, respectiv, greutatea volumică, N/m³, ale încărcăturii de catalizator;
$\psi = (1 - b/t) < 1{,}00$ — coeficientul de diminuare — prin şliţuire — a capacităţii portante a coşului tronconic.

Notînd cu Δp, MPa→N/mm², căderea de presiune la trecerea fluidului tehnologic prin coşul tronconic şliţuit **, rezultă următoarea forţă barică, de asemenea de *compresiune axială:*

$$P_p = \frac{\pi(D_m + s_0)^2}{4} \Delta p, \quad [\text{N}] \qquad (5)$$

respectiv:

$$P_{p\,\max} = \frac{\pi D_{e2}^2}{4} \Delta p. \quad [\text{N}] \qquad (6)$$

Aşadar, printr-o primă abordare, relativ *simplistă*, condiţia de rezistenţă, corespunzătoare coşului tronconic dat (fig. 1, *b* şi *c*), se poate formula astfel:

$$\sigma_{ef} = \frac{P_h + P_p}{A_m} =$$

$$= \frac{(D_m + s_0)^2}{4\psi D_m s_0} (p_h + \Delta_p) \leqslant \sigma_a, \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \qquad (7)$$

sau (ceea ce — pentru $D_m \approx D_{e2}$ — este şi mai acoperitor):

$$\sigma_{\max} = \frac{P_{h\,\max} + P_{p\,\max}}{A_m} =$$

$$= \frac{D_{e2}}{4\psi s_0} (p_h + \Delta p) \leqslant \sigma_a, \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \qquad (8)$$

unde: σ_a este *rezistenţa admisibilă*, impusă, în N/mm², σ_{ef} şi $\sigma_{\max}$ fiind eforturile unitare (tensiunile mecanice) *efective* şi, respectiv, *maxime* care interesează.

Avîndu-se în vedere schema de calcul redată în figura 2, elaborată din punctul de vedere al elastostabilităţii structurilor tronconice cu perete subţire solicitate cu *efecte de compresiune* [3], în categoria cărora se poate include şi coşul tronconic şliţuit al reactoarelor tehnologice din instalaţiile de hidrotratare a uleiurilor, pentru care (fig. 1, *b*).

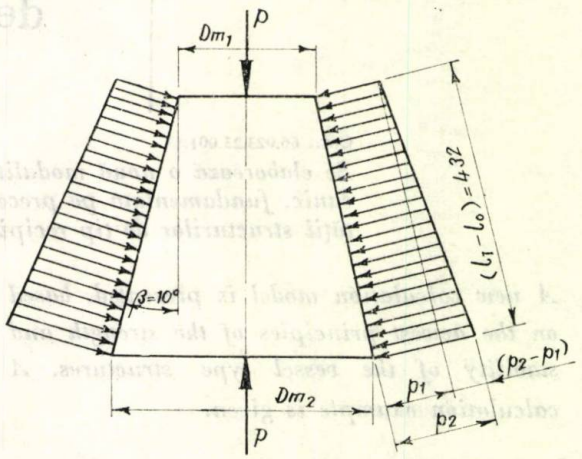


Fig. 2. Schema de calcul pentru coşul tronconic propriu-zis.

$$p_1 = \gamma_c H_{\cos} \approx \gamma_c H_c' = \frac{4G_c}{\pi D_i^2} = p_h, \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \qquad (9)$$

$$p_2 = p_h + \Delta p = \frac{4G_c}{\pi D_i^2} + \Delta p; \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \qquad (10)$$

$$(p_2 - p_1) \approx \Delta p; \qquad (11)$$

$$P = \frac{P_{h\,\max} + P_{p\,\max}}{2} = \frac{\pi D_{e2}^2}{8} (p_h + \Delta p) =$$

$$= \frac{\pi D_{e2}^2}{8} \left(\frac{4G_c}{\pi D_i^2} + \Delta p \right), \quad [\text{N}] \qquad (12)$$

condiţia de stabilitate corespunzătoare (problema liniară) se formulează astfel [2, 3]:

$$\frac{P}{P_s} + \frac{p_2}{p_s} \leqslant 1, \qquad (13)$$

unde:

P_s este sarcina (de compresiune axială) maximă admisibilă pe considerente de stabilitate elastică, N;
p_s — presiunea (exterioară) maximă admisibilă, de asemenea pe considerente pe stabilitate elastică, MPa → N/mm².

Pentru $p_2 \rightarrow p_{\text{cap}}$, din condiţia restrictivă (13) se obţine:

$$p_{\text{cap}} \leqslant p_s \left(1 - \frac{P}{P_s} \right), \qquad (14)$$

aici p_{cap} fiind presiune exterioară aşa-zisă *capabilă* ($p_{\text{cap}} \geqslant p_2$), MPa → N/mm², pentru care coşul tronconic în discuţie (fig. 1, *b* şi *c*) nu-şi poate pierde stabilitatea, deci nu poate colapsa în stadiul comportării sale *elastice* ($\sigma_{\max} \leqslant 0{,}8\ \sigma_{0,2}^t$, $\sigma_{0,2}^t$ fiind limita tehnică de curgere, la temperatura t de calcul, a materialului de bază al coşului tronconic).

Expresiile *mărimilor admisibile* P_s şi p_s sînt [2]:

$$P_s = \frac{P_{sup}}{c_{sP}}; \quad p_s = \frac{p_{sup\,\min}}{c_{sp}}, \qquad (15, 16)$$

* Presiunea care acţionează asupra suprafeţei tronconice este, în general, mai mică decît cea calculată cu formula (2), coeficientul de transmitere laterală a presiunii în catalizator (mediu discontinuu) fiind subunitar.
** Evident, căderea de presiune Δp creşte pe măsura înfundării cu catalizator a şliţurilor (fantelor) coşului tronconic.

în care:

$$[4] \rightarrow P_{sup} = \frac{2\pi}{\sqrt{3(1-\mu^2)}} Es^2 \cos^2 \beta; \quad (17)$$

$$[1] \rightarrow p_{sup\ min} = \frac{C_0 \sqrt{6}}{9(c-d)(1-\mu^2)^{3/4}} \frac{Es^{5/2}}{(l_1-l_0)} \left(\frac{\cos\beta}{R_0}\right)^{3/2} (1+\rho a^2), \quad (18)$$

respectiv:

$c_s p_{,p} \geqslant 5{,}00$ reprezintă coeficienții de siguranță față de P_{sup} și, corespunzător, $p_{sup\ min}$;

E — modulul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young), la temperatura de clacul (t), al materialului de bază al coșului tronconic, MPa → N/mm²;

μ — coeficientul de contracție transversală (coeficientul lui Poisson), la temperatura de calcul (t), al materialului de bază al coșului tronconic;

$s = \psi s_0$ — grosimea de calcul a peretelui șlițuit al coșului tronconic, mm;

C_0, ρ — constante ale căror valori depind de modalitatea rezemării contururilor extremităților coșului tronconic și [1]:

$$c = \frac{D_{m_2}}{(D_{m_2}-D_{m_1})} + \frac{p_1}{(p_2-p_1)}; \quad (19)$$

$$d = \frac{2R_0}{(D_{m_2}-D_{m_1})}; \quad (20)$$

$$R_0 = 0{,}5\sqrt{D_{m_1} D_{m_2}}; \quad (21)$$

$$a = (l_1 - l_0)\frac{\sin\beta}{2R_0}, \quad (22)$$

pentru cazul extremităților *simplu rezemate* corespunzînd constantele:

$$C_0 = \pi; \quad (23)$$

$$\rho = -0{,}034\left(\frac{c-2d}{c-d}\right)^2 + \frac{0{,}62d - 0{,}25c}{c-d} + 0{,}030, \quad (24)$$

iar pentru cazul extremităților *încastrate* corespunzînd constantele:

$$C_0 = 4{,}73; \quad (25)$$

$$\rho = -0{,}054\left(\frac{c-2d}{c-d}\right)^2 + \frac{0{,}50d - 0{,}20c}{c-d} + 0{,}035. \quad (26)$$

Valoarea de orientare Δp, la limita sa maximă admisibilă, se poate obține din condiția de rezistență formulată pentru fundul plat al coșului tronconic (*7* în fig. 1,*b*), care este sudat continuu și bilateral pe contur și a cărui schemă de calcul este redată în figura 3.

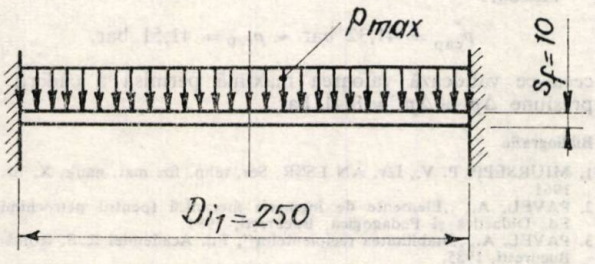


Fig. 3. Schema de calcul pentru fundul plat al coșului tronconic.

Considerînd fundul plat ca o placă *circulară încastrată pe contur* și presurizată uniform *unilateral* cu intensitatea $p_{max} = \Delta p + p_1$, condiția de rezistență corespunzătoare este [2, 5]:

$$\sigma_{r\,max} = \frac{3p_{max} D_{i1}^2}{16 s_f^2} \leqslant \sigma_{as} = \varphi\sigma_a, \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \quad (27)$$

de unde rezultă:

$$p_{max} \leqslant \frac{16 s_f^2 \varphi\sigma_a}{3D_{i1}^2}, \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \quad (28)$$

în care:

D_{i1} — este diametrul interior minim (la conturul superior) al coșului, mm;

s_f — grosimea de calcul a fundului plat al coșului tronconic, mm;

$\varphi < 1{,}0$ — coeficientul de rezistență al sudurii fundului.

Considerînd același fund plat ca o *blindă* presurizată uniform *unilateral*, de asemenea cu intensitatea $p_{max} = \Delta p + p_1$, condiția de rezistență corespunzătoare este [2, 6]:

$$p_{max} \leqslant \frac{p_d}{c_p} = \frac{3{,}1416\,\sigma_r}{c_p}\left(\frac{s_f}{D_{i1}}\right), \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \quad (29)$$

în care:

p_d — reprezintă presiunea de distrugere a fundului plat al coșului tronconic, N/mm²;

σ_r — rezistența la rupere, la temperatura de calcul (t) a materialului de bază al fundului în discuție, N/mm²;

$c_p \geqslant 4{,}00$ — coeficientul de siguranță față de presiunea de distrugere respectivă (p_d).

În final, evident, se obține următoarea *valoare de orientare* Δp:

$$\Delta p = p_{max} - p_1, \quad [\text{MPa} \rightarrow \text{N/mm}^2] \quad (30)$$

p_{max} luîndu-se egal — dar numai pe considerente de rezistență mecanică, nu și pe considerente de stabilitate mecanică! — cu valoarea obținută din (29), pentru $(s_f/D_{i1}) \leqslant 0{,}05$.

Aplicație numerică

Pentru un reactor tehnologic dintr-o instalație de hidrotratare a uleiurilor, echipat la bază cu coș tronconic șlițuit, se cunosc mărimile dimensionale redate în figura 1 și, în plus, se mai știu următoarele date: $p = 90$ bar $= 9$ MPa — presiunea interioară de calcul; $t = 250°C$; $G_c = 250\,000$ N; materialul de bază al coșului tronconic → oțel austenitic Cr/Ni/Ti de tip 18/9 (W 4541 Stahlschliissel), cu $\sigma_a = 133$ MPa (pentru $c_c = 1{,}50$ — coeficientul de siguranță față de limita tehnică de curgere:

$$\sigma_{0,2}^{250} = 200 \text{ MPa}, \qquad \sigma_r^{250} = 500 \text{ MPa},$$

$$\mu = 0{,}30 \quad \text{și} \quad E = 2\cdot 10^5 \text{ MPa}; \qquad \varphi = 0{,}85.$$

Se cere să se efectueze calculul de rezistență și stabilitate al coșului tronconic corespunzător, în final precizîndu-se nivelul de intensitate p_{cap}.

REZOLVARE

1) Calculul de rezistență

Cu formula (28) se obține:

$$p_{max} \leqslant \frac{16\cdot 10^2 \cdot 0{,}85 \cdot 133}{3\cdot 250^2} = 0{,}965 \text{ MPa},$$

pentru (formula 9):

$$p_1 = \frac{4 \cdot 250\,000}{\pi \cdot 1600^2} = 0{,}124 \text{ MPa}$$

rezultînd (formula 30):

$$\Delta p = 0{,}965 - 0{,}124 = 0{,}841 \text{ MPa} = 8{,}41 \text{ bar},$$

iar cu formula (29) se obţine (pentru $c_p = 4{,}00$):

$$p_{max} = \frac{3{,}1416 \cdot 500}{4{,}00} \cdot \left(\frac{10}{250}\right) = 15{,}708 \text{ MPa},$$

astfel că (formula 30):

$$\Delta p = 15{,}708 - 0{,}124 = 15{,}584 \text{ MPa} = 155{,}84 \text{ bar}.$$

2. Calculul la stabilitate

Într-o primă abordare, date fiind considerentele privind asigurarea elastostabilităţii mecanice, se admite $\Delta p = 5{,}00$ bar $= 0{,}50$ MPa $< 8{,}41$ bar $\ll 155{,}84$ bar, rezultînd [(formulele 5 şi 6, pentru $D_m = 0{,}5\,(D_{m_1} + D_{m_2}) = 325$ mm]:

$$P_p = \frac{\pi \cdot (325 + 10)^2}{4} \cdot 0{,}50 = 44\,071 \text{ N};$$

$$P_{p\,max} = \frac{\pi \cdot 400^2}{4} \cdot 0{,}50 = 62\,832 \text{ N}.$$

Deoarece (formulele 2, 9 şi 10);

$$p_1 = p_h = 0{,}124 \text{ MPa} = 1{,}24 \text{ bar}$$

şi

$$p_2 = 0{,}124 + 0{,}500 = 0{,}624 \text{ MPa} = 6{,}24 \text{ bar},$$

cu formulele (3) şi (4) se obţine:

$$P_h = \frac{\pi \cdot (325 + 10)^2}{4} \cdot 0{,}124 = 10\,930 \text{ N};$$

$$P_{h\,max} = \frac{\pi \cdot 400^2}{4} \cdot 0{,}124 = 15\,582 \text{ N},$$

rezultînd formula (12);

$$P = \frac{\pi \cdot 400^2}{8} \cdot (0{,}124 + 0{,}500) = 39\,207 \text{ N}.$$

Avîndu-se în vedere formulele (1), (9)—(22), respectiv — în ipoteza *rezemării simple* a extremităţilor coşului — (23) şi (24), pentru care:

$$\psi = 1 - \frac{7{,}5}{17{,}5} = 0{,}57,$$

deci

$$s = 0{,}57 \cdot 10 = 5{,}70 \text{ mm};$$

$$c = \frac{309}{(390 - 260)} + \frac{0{,}124}{(0{,}624 - 0{,}124)} = 3{,}248;$$

$$R_0 = 0{,}5 \cdot \sqrt{390 \cdot 260} = 159{,}217 \text{ mm};$$

$$d = \frac{2 \cdot 159{,}217}{(390 - 260)} = 2{,}449;$$

$$(l_1 - l_0) = 432 \text{ mm} - \text{(fig. 2)};$$

$$a = 432 \cdot \frac{\sin 10^\circ}{2 \cdot 159{,}217} = 0{,}236;$$

$$C_0 = \pi;$$

$$\rho = -0{,}034 \cdot \left(\frac{3{,}248 - 2 \cdot 2{,}449}{3{,}248 - 2{,}449}\right)^2 +$$

$$+ \frac{0{,}62 \cdot 2{,}449 - 0{,}25 \cdot 3{,}248}{3{,}248 - 2{,}448} + 0{,}030 = 0{,}769,$$

valorificînd formulele de bază (17) şi (18), se obţine:

$$P_{sup} = \frac{2 \cdot \pi}{\sqrt{3(1 - 0{,}30^2)}} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 5{,}70^2 \cdot \cos^2 10^0 =$$

$$= 2{,}397 \cdot 10^7 \text{N};$$

$$p_{sup\,min} = \frac{\pi \cdot \sqrt{6}}{9 \cdot (3{,}248 - 2{,}449) \cdot (1 - 0{,}30^2)^{3/4}} \cdot$$

$$\cdot \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 5{,}70^{5/2}}{432} \cdot \left(\frac{\cos 10^0}{159{,}217}\right)^{3/2} \cdot (1 + 0{,}769 \cdot 0{,}236^2) =$$

$$= 20{,}924 \text{ MPa}.$$

Admiţîndu-se $c_{sP} = c_{sp} = 5{,}00$, cu formulele (15), (16) se ajunge la:

$$P_s = \frac{2{,}397 \cdot 10^7}{5{,}00} = 4{,}794 \cdot 10^6 \text{N};$$

$$p_s = \frac{20{,}924}{5{,}00} = 4{,}185 \text{ MPa},$$

potrivit restricţiei (14) rezultînd:

$$p_{cap} \leqslant 4{,}185 \cdot \left(1 - \frac{39\,207}{4{,}794 \cdot 10^6}\right) = 4{,}151 \text{ MPa} = 41{,}51 \text{ bar},$$

deci:

$$p_{cap} = 41{,}51 \text{ bar} \gg p_2 = 6{,}24 \text{ bar}.$$

3. Concluzii

Pentru a asigura îndeplinirea *simultană* a condiţiilor de rezistenţă (7), (8), respectiv (27) şi de stabilitate (13), în final, se admite că:

$$p_2 = 6{,}24 \text{ bar} < p'_{cap} = p_{max} = 9{,}65 \text{ bar} \ll$$
$$\ll p_{cap} = 41{,}51 \text{ bar},$$

pentru care (formula 30):

$$\Delta p' = p'_{cap} - p_1 = 9{,}65 - 1{,}24 = 8{,}41 \text{ bar} =$$
$$= 0{,}841 \text{ MPa}.$$

Prin urmare, în această ultimă abordare, rezultă:

$$P_p = 44\,071 \cdot \frac{0{,}841}{0{,}50} = 74\,127 \text{ N};$$

$$P_{p\,max} = 62\,832 \cdot \frac{0{,}841}{0{,}50} = 105\,683 \text{ N};$$

$$P = \frac{\pi \cdot 400^2}{8} \cdot (0{,}124 + 0{,}841) = 60\,633 \text{ N};$$

$$p'_{cap} = 4{,}185 \cdot \left(1 - \frac{60\,633}{4{,}794 \cdot 10^6}\right) = 4{,}132 \text{ MPa} = 41{,}32 \text{ bar}.$$

Aşadar:

$$p'_{cap} = 41{,}32 \text{ bar} \sim p_{cap} = 41{,}51 \text{ bar},$$

ceea ce validează valoarea maximă permisă a căderii de presiune $\Delta p \to \Delta p' = 8{,}41$ bar.

Bibliografie

1. MIURSEPP, P. V., Izv. AN ESSR, Ser. tehn. fiz. mat. nauk, X, nr. 1, 1961.
2. PAVEL, A., „Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
3. PAVEL, A., „Stabilitatea recipientelor", Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1985.
4. SEIDE, P. „Pressure vessels and piping: Design and analysis a decade of progress". I. Analysis for design, ASME, New York, 1972, p. 590.
5. * * * „Manualul inginerului mecanic", 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959.
6. PAVEL, A., Mine, Petrol şi Gaze, 1986, 37, nr. 1, p. 31.

Intrat în redacţie: 12.III.1986.

GRIGORE POPA
LIDIA CORNELIA POPA

Determinarea spectrometrică a solasodinei din *herba Solanum laciniatum Ait.* folosind reactivul Roşu de Alizarină S.

C.Z.: 543.42:547.673.6

În literatura de specialitate există diferiţi coloranţi ce conţin grupări sulfonice care, în prezenţa solasodinei, formează produşi coloraţi ca: acid azo-naftol 4 sulfonic [4], metilorange [1, 2, 6] tropeolina 000 [3, 5]. Studiul efectuat a urmărit stabilirea condiţiilor optime pentru formarea şi extragerea unui compus colorat al solasodinei cu Roşu de Alizarină S ($COC_6H_4COC_6H_{12}(OH)_2SO_3Na$).

In the technical literature, there are certain dyes containing sulphonic groups which, in the presence of the solasodine form dyeing products as for instance: azo-naphthol 4 sulphonic acid [4], methylorange [1, 2, 6] tropeoline 000 [3,5]. The study had in view the optimal conditions for extracting a coloured compound of solasodine with Alizarine Red S ($COC_6H_4COC_6H_{12}(OH)_2SO_3Na$).

В литературе описаны различные красители, содержащие сульфогруппы которые, в присутствии солосодина, образуют такие красители как: азо-нафтол-4-сульфокислота [4], метилоранж [1, 2, 6] трепеолин 000 [3,5]. Проведенные работы имели целью установить оптимальные условия образования и экстракции окрашенного соединения соласодина с Ализарин Красным S ($COC_6H_4COC_6H_{12}(OH_2)SO_3Na$).

În literatura de specialitate există diferiţi coloranţi ce conţin grupări sulfonice care în prezenţa solasodinei formează produşi coloraţi, ca: acid azonaftanol-4-sulfonic [4], metilorange [1, 2, 6], tropeolina 000 [3, 5].

Studiul efectuat a urmărit stabilirea condiţiilor optime pentru formarea şi extragerea unui compus colorat al solasodinei cu Roşu de Alizarină S ($COC_6H_4COC_6H_{12}(OH)_2SO_3Na$).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Reactivi

— soluţie de solasodină (I.C.C.F.) 0,01% în cloroform;
— soluţie de Roşu de Alizarină S (Flucka) 0,1% în apă distilată;
— soluţii de acid clorhidric 0,25 şi 25%;
— cloroform p.a.;
— soluţie de acid acetic 2%.

2. Metoda de extracţie

S-a luat în lucru 1 g pulbere de *herba Solanum laciniatum Ait.* Proba se amestecă cu 1 g celită şi 8 g soluţie de acid acetic. Suspensia se aduce cantitäţi în coloana de percolare. Se adaugă treptat 20 ml soluţie de acid acetic 2% şi se lasă să picure percolatul timp de 1h, pînă ce extractul, iniţial brun, devine incolor.

Extractul se adună în balon cotat de 25 cm^3, care se aduce la semn cu soluţie de acid acetic 2%.

Într-un balon cu fund rotund de 50 cm^3, se ia 1 ml extract, care se supune hidrolizei la reflux, cu 1 ml HCl 25% şi 4 ml apă distilată, timp de 1 h.

Metoda de dozare a solasodinei din hidrolizat a fost metoda spectrometrică, folosind reactivul Roşu de Alizarină S.

După răcire, conţinutul balonului se transvazează într-o pîlnie de separare de 100 cm^3. Se clăteşte balonul cu porţiuni de 2—3 ml soluţie HCl 0,25 N şi se completează pînă la 10 ml volumul de soluţie de HCl 0,25 N.

Se adaugă 5 ml Roşu de Alizarină S 0,1% şi 10 ml cloroform. Se agită un minut, se lasă să se separe cele două faze. Se adună stratul cloroformic colorat într-un balon de 25 cm^3. Se adaugă încă 10 ml cloroform şi se agită din nou 30 s, se adună în balonul cotat şi se aduce la semn cu cloroform.

Reactivul Roşu de Alizarină S, în aceste condiţii, nu se extrage în cloroform, ci numai compusul galben solasodină — Roşu de Alizarină S. Din acest motiv, absorbanţa compusului s-a măsurat faţă de cloroform, ca martor, la $\lambda = 420$ nm.

Determinările spectrometrice au fost făcute la un spectrometru Spekol Carl Zeiss Jena.

S-au efectuat determinări din diferite probe de *Solanum laciniatum Ait.*, provenind de la Staţiunea

Prof. dr. doc. GRIGORE POPA, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. LIDIA CORNELIA POPA, Liceul Pedagogic-Bucureşti.

de Cercetări pentru Plante Medicinale și Aromatice-Fundulea, utilizîndu-se în paralel metoda cu Roșu de Alizarină S și metoda cu tropeolina 000 [5].

Obiectivele urmărite au fost:

1) stabilirea raportului stoichiometric al compusului Roșu de Alizarină S-solasodină;

2) stabilirea cantității optime de soluție Roșu de Alizarină S;

3) stabilirea Spectrului de absorbție al compusului format în cloroform;

4) verificarea legii Lambert-Bouguer-Beer;

5) stabilirea erorii statistice;

6) dozarea spectrometrică a solasodinei din *herba Solanum laciniatum* cu Roșu de Alizarină S comparativ cu metoda utilizînd tropeolina 000.

II. REZULTATE OBȚINUTE

1. Studiul compoziției compusului format

Pentru stabilirea raportului stoichiometric al compusului solasodină — Roșu de Alizarină S, s-a aplicat metoda variațiilor continue a lui Job (fig. 1).

Pentru aceasta s-au folosit soluții echimolare:

a) 9.10^{-4} M solasodină și Roșu de Alizarină S;

b) $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ M solasodină și Roșu de Alizarină S;

c) $3 \cdot 10^{-4}$ M solasodină și Roșu de Alizarină S.

În figura 1 se observă că absorbanța maximă se obține în fiecare caz cînd raportul stoichiometric este 1 : 1.

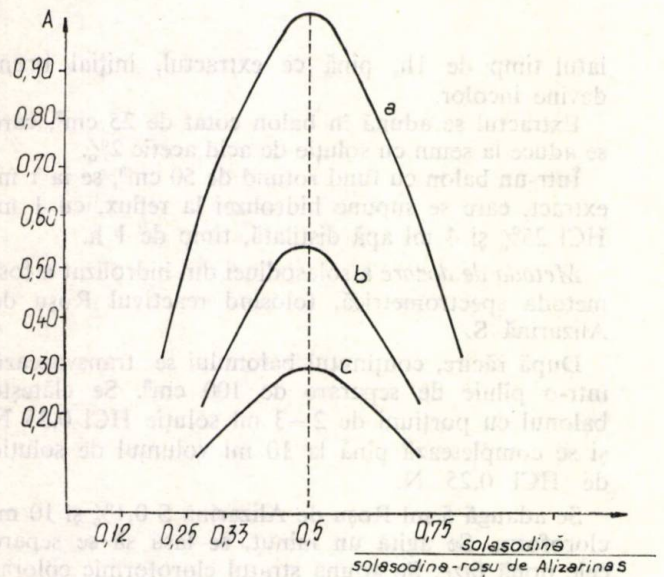


Fig. 1. Metoda variațiilor continue a lui Job.
a – $c = 9.10^{-4}$M; b – $c = 4{,}5.10^{-4}$M; c – $c = 3.10^{-4}$M.

2. Studiul variației absorbanței în funcție de concentrația reactivului Roșu de Alizarină S

S-au folosit volume egale de soluție de solasodină, care conțin cîte 200 μg solasodină, 10 ml soluție HCl 0,25N și volume variabile de reactiv Roșu de Alizarină S 0,1%.

Compusul format s-a extras de două ori cu cîte 10 ml cloroform.

Absorbanța se măsoară la $\lambda = 420$ nm, față de cloroform, ca martor. Rezultatele obținute sînt redate în figura 2.

Se observă că absorbanța maximă se obține cu 0,1 ml soluție Roșu de Alizarină S și se menține dacă volumul de reactiv crește.

3. Studiul variației absorbanței în funcție de lungimea de undă

Compusul colorat în galben se formează în mediu acid pînă la pH = 6 și se extrage în cloroform, fiind stabil 48 h.

Utilizînd 300 μg solasodină și 5 ml soluție de Roșu de Alizarină S, după metoda menționată, s-a urmărit stabilirea maximului de absorbție al compusului format.

Absorbanța se măsoară la diferite lungimi de undă față de cloroform. În figura 3 este reprezentat spectrul de absorbție al compusului de culoare galbenă în cloroform. Absorbanța maximă se obține la $\lambda = 420$ nm

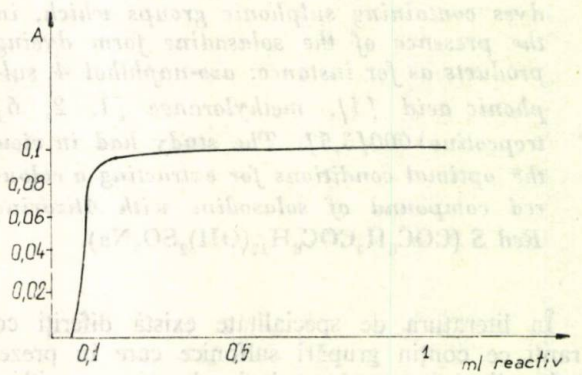


Fig. 2. Variația absorbantei în funcție de concentrația reactivului Roșu de Alizarină S.

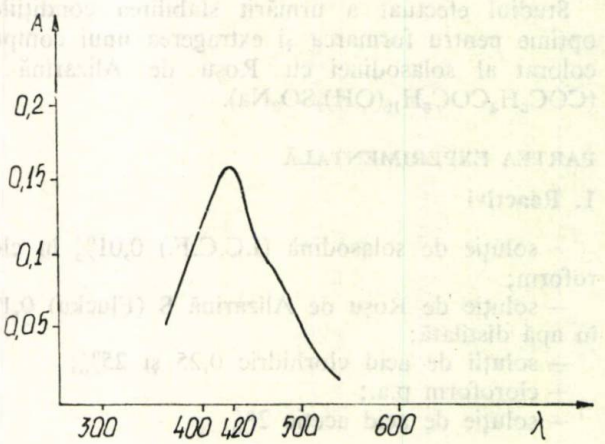


Fig. 3. Variația absorbantei în funcție de lungimea de undă.

4. Studiul variației absorbanței în funcție de concentrația solasodinei

Pentru verificarea legii Lambert — Bouguer — Beer, determinările spectrometrice s-au efectuat la $\lambda =$ = 420 nm, față de cloroform.

Pentru determinări s-au folosit cantități variabile de solasodină din soluția de solasodină 0,01%, în

cloroform. Astfel, în şase pîlnii de separare de 100 cm³, se iau cîte 10 ml soluţie HCl 0,25 N, cîte 50, 100, 200, 300, 400 şi, respectiv, 500 μg solasodină, peste care se adaugă 5 ml soluţie Roşu de Alizarină S 0,1%. Compusul colorat în galben se extrage de două ori cu cîte 10 ml cloroform.

Extractele cloroformice se adună în baloane cotate de 25 cm³ şi se aduc la semn cu cloroform. Se citeşte absorbanţa la $\lambda = 420$ nm. Se constată că valorile obţinute se situează pe o dreaptă care trece prin originea axelor rectangulare *Ox*, *Oy*. Rezultatele obţinute sînt ilustrate în figura 4.

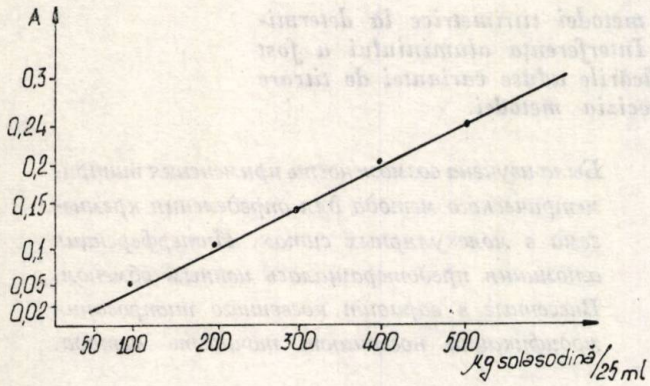


Fig. 4. Variaţia absorbantei în funcţie de concentraţia solasodinei.

5. Stabilirea erorii statistice

S-au efectuat 10 determinări folosind aceleaşi cantităţi de solasodină, aceleaşi volume de soluţie Roşu de Alizarină S, soluţie de HCl N şi cloroform. În tabelul 1 sînt redate rezultatele obţinute.

Tabelul 1

REZULTATUL CERCETĂRII EXACTITĂŢII METODEI PROPUSE

Nr. crt.	ml soluţie solasodină 0,01%	μg solasodină per 25 ml luată în analiză	μg solasodină per 25 ml găsită	Diferenţa dintre cantităţile luate şi găsite în analiză
1	2	200	200	—
2	2	200	210	+10
3	2	200	204	+4
4	2	200	200	—
5	2	200	214	+14
6	2	200	189	+11
7	2	200	179	—21
8	2	200	204	+4
9	2	200	200	0
10	2	200	200	0

S-a calculat eroarea absolută pe baza relaţiei:

$$e_a = X - \overline{X}\ (A)$$

unde:

X este rezultatul experimental;
$\overline{X}$ — media aritmetică a determinărilor;
A — valoarea reală

S-a calculat, de asemenea, eroarea relativă e_r pe baza relaţiei:

$$e_r(\%) = \frac{e_a}{\overline{X}(A)} \cdot 100$$

Eroarea relativă medie calculată este 3,2%.

6. Extracţia şi determinarea spectrometrică a solasodinei din *herba Solanum laciniatum Ait*

S-a determinat conţinutul în solasodină din şase probe de *Solanum laciniatum Ait.* provenind de la S.C.P.M.A.—Fundulea prin metoda cu Roşu de Alizarină S, comparativ cu metoda cu tropeolina 000. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2. Valorile determinate sînt apropiate.

Tabelul 2

DETERMINAREA COMPARATIVĂ A CONŢINUTULUI ÎN SOLASODINĂ DIN *HERBA SOLANUM LACINIATUM AIT*

Nr. probei analizate	Conţinutul în solasodină, %	
	Metoda cu Roşu de Alizarină S	Metoda cu tropeolina 000
1	1,375	1,400
2	2,180	1,900
3	1,610	1,760
4	1,190	1,170
5	1,200	1,080
6	0,780	0,730

III. CONCLUZII

— S-a pus la punct o nouă metodă spectrometrică de determinare cantitativă a solasodinei cu ajutorul reactivului Roşu de Alizarină S.

— S-au determinat raportul stoichiometric al compusului format (solasodină — reactiv Roşu de Alizarină S) şi spectrul de absorbţie (maxim la $\lambda = 420$ nm).

— Compusul colorat obţinut este stabil 48 h şi respectă legea Lambert — Bouguer — Beer, iar eroarea metodei calculată statistic se încadrează în limitele de eroare a determinărilor spectrometrice.

— Reactivul Roşu de Alizarină S se prepară în apă distilată, iar cloroformul utilizat în determinări poate fi redistilat şi refolosit.

Bibliografie

1. BAIZOLDANOV, T. şi TUKALO, E. A., Zdravookhr. Kaz. **10**, 1973, p. 43.
2. CREANGA, E. şi MUŞETESCU, I., Pharmazie 23. nr. 12, 1962, p. 724.
3. GRACZA, L. şi LERINCZ, CS, Acta Pharm. Hungarica, **31**, 1961, p. 211.
4. GRACZA, L. şi LORINCZ, CS., Arch. Pharm. **269**, nr. 9, 1963, p. 615.
5. GRACZA, L. şi SZASZ, K., Arch. Pharm. **295**, 1962, p. 859.
6. TUKALO, E. A. şi TSARIK, G., Khim. Pharm. Zh., **5**, nr. 4, 1971, p. 48.

Intrat în redacţie: 16.VI.1986.

DOINA BÎLBĂ
IOAN SÂRGHIE
CATINCA SIMION

Determinarea titrimetrică a siliciului din site moleculare

C.Z.: 543.2:546.28:661.183.6

S-a studiat posibilitatea aplicării metodei titrimetrice la determinarea silicei din site moleculare. Interferența aluminiului a fost eliminată prin schimb ionic. Modificările aduse variantei de titrare indirectă măresc exactitatea și precizia metodei.

The possibility of using a titrimetric method to the determination of the silica from molecular sieves has been studied. The aluminium interference was eliminated by ionic exchange. The modifications brought to the indirect titration method make it more accurate and exact.

Была изучена возможность применения титриметрического метода для определения кремнезема в молекулярных ситах. Интерференция алюминия предотвращалась ионным обменом. Внесенные в вариант косвенного титрования модификации повышают точность метода.

Controlul analitic al conținutului în siliciu din zeoliți prezintă o deosebită importanță pentru caracterizarea produselor cu proprietăți de sită moleculară. Metodele titrimetrice de dozare prezintă avantajul că sînt rapide, precise și nu necesită reactivi și aparatură complicate, fiind accesibile oricărui laborator uzinal.

Metodele titrimetrice cunoscute în literatură [1, 2] pentru determinarea silicei se bazează pe transformarea dioxidului de siliciu coloidal în forma ionică SiF_6^{2-}, sub acțiunea unui exces de fluorură.

Metoda propusă de König [2, 3] se bazează pe tratarea silicei cu un exces de acid fluorhidric și titrarea acidului hexafluorosilicic cu hidroxid alcalin (la $t = 80-90°C$, în prezența unui amestec de albastru de bromtimol și fenolftaleină). Au loc următoarele reacții:

$$Si(OH)_4 + 6HF = H_2SiF_6 + 4H_2O$$
$$HF_{exces} + NaOH = NaF + H_2O$$
$$H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$$
$$Na_2SiF_6 + 4NaOH = 6NaF + Si(OH)_4$$

O altă metodă în diverse variante [4—6], se bazează pe faptul că, prin tratare cu fluorură de sodiu sau potasiu, silicea eliberează o cantitate echivalentă de hidroxid alcalin, care se titrează la rece cu acid clorhidric:

$$Si(OH)_4 + 6KF = K_2SiF_6 + 4KOH$$
$$4KOH + 4HCl = 4KCl + 4H_2O$$

Dr. chim. DOINA BÎLBĂ, dr. chim. IOAN SÂRGHIE și dr. chim. CATINCA SIMION, Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Prezența concomitentă a siliciului și aluminiului în sitele moleculare nu permite determinarea directă a silicei prin metode titrimetrice, deoarece sub acțiunea fluorurii are loc formarea și a fluoroaluminatului alcalin (AlF_4^-), cu eliberare de hidroxid.

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor privind eliminarea interferenței aluminiului prin schimb ionic și adaptarea metodelor titrimetrice de determinare a silicei din probe de aluminosilicați.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Îndepărtarea aluminiului prin schimb ionic

Pentru eliminarea interferenței aluminiului la determinarea titrimetrică a silicei din site moleculare s-a propus reținerea Al^{3+} pe schimbători de ioni.

Analiza aluminiului s-a efectuat prin titrare complexonometrică indirectă (excesul de EDTA titrat cu soluție de $ZnSO_4$ în prezență de xilenol orange) [5].

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-a studiat reținerea Al^{3+} dintr-o soluție-etalon de $Al_2(SO_4)_3$ pe diferiți schimbători, în condiții statice și dinamice, urmărindu-se influența naturii și formei ionice a schimbătorului, a compoziției și concentrației soluției de lucru, a debitului de curgere prin coloană.

Rezultatele privind reținerea Al^{3+} în condiții statice (1 g ionit, 25 ml soluție, $c_0 = 5$ mechiv. Al, HCl 0,1 M, timp de contact 24 h) pe diferiți schimbători (forma H^+) sînt prezentate în tabelul 1.

Reținerea Al^{3+} pe sulfocationiții românești Vionit CS-3 (gel) și CS-32 (structură macroporoasă)

este comparabilă cu cea determinată pentru ioniți echivalenți.

Reținerea Al^{3+} pe sulfocationit este maximă în soluții acide de $pH = 2-3$ și scade puternic cu creșterea acidității soluției (fig. 1).

Tabelul 1

REȚINEREA Al^{3+} PE SCHIMBĂTORI DE IONI ÎN CONDIȚII STATICE

Nr. crt.	Schimbător	Grupa funcțională	mechiv. Al / g ionit
1	Vionit CS-3	sulfonică	2,760
2	Vionit CS-32	sulfonică	2,635
3	Dowex 50×4	sulfonică	2,875
4	Zeocarb	sulfonică	2,920
5	Kastel	sulfonică	2,857
6	Amberlit IRC-50	carboxilică	1,210

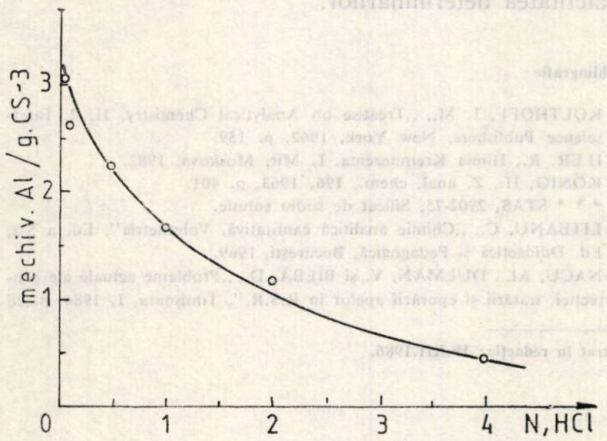


Fig. 1. Influența acidității soluției asupra reținerii Al^{3+} pe Vionit CS-3 (H^+) (condiții statice).

Astfel, o soluție 4 N HCl va fi un reactiv eficient pentru eluția aluminiului din coloana cu schimbător.

Determinările în condiții dinamice s-au efectuat pe o coloană de sticlă cu diametrul de 1 cm, conținînd 3—3,2 g Vionit CS-3, debitul de curgere fiind de 6—8 ml/min. S-a realizat astfel reținerea cantitativă a Al^{3+} din probe cu conținut cunoscut. În aceleași condiții, prin trecerea unei soluții de silicat de sodiu, conținutul de SiO_2 din eluent este identic cu cel inițial.

2. Determinarea titrimetrică a SiO_2 din site moleculare

Pentru determinarea silicei s-a utilizat o variantă de titrare indirectă [5], căreia i s-au adus unele modificări.

Metoda are la bază reacțiile:

$$Si(OH)_4 + 6KF_{exces} = K_2SiF_6 + 4KOH$$

$$KOH + HCl_{exces} = KCl + H_2O$$

$$HCl_{exces} + NaOH = NaCl + H_2O \text{ (în prezență de fenolftaleină)}$$

Metoda conduce la rezultate corecte numai în prezența unui mare exces de HCl.

Pentru micșorarea consumului de KF se propune utilizarea unui amestec de KF 2 M și KCl 2 M 1:1, care, prin menținerea unei concentrații ridicate de ioni K^+, retrogradează hidroliza ionilor SiF_6^{2-} și F^-, stabilizînd virajul indicatorului.

Hidroliza este, de asemenea, retrogradată de prezența în soluție a unui solvent organic, ca, de exemplu, metanol, etanol, acetonă, cînd virajul indicatorului este și mai stabil.

Pentru îngustarea domeniului de viraj al indicatorului, s-a utilizat un amestec de soluții alcoolice de bromtimolblue 0,1% și roșu neutral 0,1% 1:1, ce virează la $pH = 7,2$ de la verde la roșu.

Utilizarea acestui amestec este justificată de calculul pH-ului la punctul de echivalență, concentrația ionilor $[H_3O^+]$ fiind determinată de hidroliza celor două săruri, KF și K_2SiF_6.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{(HF)}}{C_s}} + \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{2(H_2SiF_6)}}{C_s}} =$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}}} + \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}}} =$$

$$= 8{,}48 \cdot 10^{-9} + 4{,}9 \cdot 10^{-8} = 5{,}75 \cdot 10^{-8};\ pH = 7{,}24$$

Metoda titrimetrică, cu modificările propuse, a fost verificată pe o soluție de silicat de sodiu tehnic, standardizată gravimetric, rezultatele obținute fiind reproductibile și exacte.

II. MODUL DE LUCRU

Proba de zeolit solubilizată într-o cantitate minimă de HCl (neutralizată la $pH \sim 1-2$) este trecută pe coloana cu schimbător pentru reținerea aluminiului. Pentru trecerea cantitativă a silicei, coloana se spală de 3—4 ori cu apă distilată. Eluentul colectat în flaconul de titrare este neutralizat în prezență de indicator ($pH = 7,2$) cu hidroxid de sodiu și tratat cu 15 ml soluție de KF + KCl. Se adaugă apoi acid clorhidric în exces și se titrează proba cu hidroxid de sodiu pînă la virajul stabil 10—12 s al indicatorului.

Pentru calculul conținutului procentual de SiO_2 se utilizează relația:

$$\%SiO_2 = \left(\frac{N_1 V_1}{1000} - \frac{N_2 V_2}{1000}\right) \cdot \frac{15}{a} \cdot 100$$

în care:

N_1 este normalitatea HCl;
N_2 — normalitatea NaOH;
V_1 — volumul de HCl în exces, ml;

Tabelul 2

DETERMINAREA SiO_2 DIN SITE MOLECULARE TIP 4 A ŞI 5 A

Nr. crt.	Sită moleculară 4 A		Sită moleculară 5 A	
	SiO_2,%	prelucrare statistică 4 A	SiO°,%	prelucrare statistică
1	32,42	$n = 7$; $p=95\%$	35,01	$n = 7$; $P=95\%$;
2	32,28	$t = 2,447$; $\bar{x} = 33,75$	34,20	$t = 2,447$; $\bar{x} = 34,61$
3	34,17	$s = 0,888$ $s_m = 0,336$	34,39	$s = 0.409$; $s_m = 0,1546$
4	34,74		34,94	
5	33,72	$A=33,75\pm0,8219$	34,39	$A=34,61\pm0,3783$
6	33,20		35,15	
7	34,75		34,20	

Notă. Media determinărilor gravimetrice:
4 A = 33,96% SiO_2; 5 A = 34,42% SiO_2

Tabelul 3

DETERMINAREA SiO_2 DIN SITE MOLECULARE DE TIP 13 X şi PAREX

Nr. det.	Sită moleculară 13 X		Sită moleculară Parex	
	SiO_2,%	prelucrare statistică	SiO_2,%	prelucrare statistică
1	38,63	$n = 7$; $p=95\%$;	39,82	$n=7$; $p=95\%$;
2	38,05	$t=2,447$; $\bar{x} = 38,90$	38,84	$t = 2,447$; $\bar{x} = 39,00$
3	39,49	$s = 0,6412$	39,36	$s = 0,6096$
4	39,12	$s_m = 0,2423$	38,39	$s_m = 0,2304$
5	39,05		39,29	
6	38,22	$A=39,90\pm0,5929$	38,07	$A=39,00\pm0,5638$
7	39,76		39,32	

NOTA: Media determinărilor gravimetrice:
13 X = 38,63% SiO_2; Parex = 39,15% SiO_2

V_2 — volumul de NaOH consumat la titrare, ml;
a — mărimea probei de zeolit, g;
E_{SiO_2} — 60:4 = 15.

Rezultatele prelucrate statistic, ale determinărilor efectuate pe probe de site moleculare de tip 4A, 5A, 13X şi Parex sînt prezentate în tabelele 2 şi 3. Datele obţinute indică o precizie bună a metodei şi o concordanţă foarte bună cu datele analizei gravimetrice.

III. CONCLUZII

Prin reţinerea aluminiului pe coloana de sulfocationit este posibilă aplicarea metodei titrimetrice de dozare a silicei din probe de zeoliţi aluminoşi.

Modificările aduse metodei titrimetrice (înlocuirea unei părţi din fluorură cu clorură alcalină, utilizarea unui amestec de indicatori) îmbunătăţesc precizia şi exactitatea determinărilor.

Bibliografie

1. KOLTHOFF, I. M., „Treatise on Analytical Chemistry, II, 2, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 159.
2. ILER, R., Himia Kremnezema, I, Mir, Moskova, 1982.
3. KÖNIG, H., Z. anal. chem., **196**, 1963, p. 401.
4. * * * STAS, 2902-75, Silicat de sodiu soluţie.
5. LITEANU, C., „Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed. a 5-a, Ed. Ddidactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.
6. NACU, AL., DULMAN, V. şi BÎLBĂ, D., „Probleme actuale ale protecţiei, tratării şi epurării apelor în R.S.R.", Timişoara, I, 1984, p. 28

Intrat în redacţie: 19.XII.1986.

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A DI — ŞI TRIMETOXI — BENZALDEHIDELOR

Brevet R.S.R. nr. 90634

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a di- şi trimetoxi-benzaldehidelor şi anume a aldehidei veratrice şi trimetoxibenzaldehidei, izolate din leşii, reziduale din industria celulozei, ambele substanţe importante pentru prepararea medicamentelor de sinteză, ca: trimetoprin, biseptol, cinepazet, trimetoquinol, tetroxoprim, trimasozin, demetoprin, etc.

Conform procedeului descris în invenţie, prepararea di- şi trimetoxi-benzaldehidelor din aldehidele izolate din leşii reziduale sulfitice şi negre sulfat din industria celulozei, prin metilare cu dimetilsulfat, se efectuează la temperatura camerei timp de 5 h, dimetilsulfatul fiind folosit în raport molar 1,5/l faţă de masa de reacţie, în condiţiile catalizei prin transfer, interfazic folosind drept mediu de reacţie diclormetan şi hidroxid de sodiu 3%, drept catalizator de transfer interfazic bromura de tetrabutilamoniu.

Invenţia prezintă avantajul valorificării cantitative a unor deşeuri cu consumuri energetice reduse.

Dosar nr. 115988 Int. Cl.[4]: CO7C47/54
Data înregistrării: 15.10.84 Titular: Institutul de Chimie,
Data publicării: 29.11.86 Cluj-Napoca

OCTAVIAN RADOVICI
EMILIA BĂRBULESCU
EUGEN ROMAN

Efectul inhibitor al unor ioduri de N-alchilpiridiniu asupra coroziunii oţelului carbon în soluţie de H_2SO_4 1N

C.Z.: 620.196.669.14 :546.226-32

S-a urmărit acţiunea unor ioduri de N-alchilpiridiniu asupra coeziunii unui oţel carbon în soluţie 1N H_2SO_4. *S-a stabilit că factorii care determină eficienţa inhibitorilor sînt concentraţia, structura chimică a produsului şi temperatura mediului.*

The effect of some N-alkylpyridinium iodides on the corrosion of a carbon steel in a 1N H_2SO_4 *solution has been studied. The study showed that the factors influencing the efficiency of the inhibitors are the concentration and the chemical structure of the product and the temperature of the environment.*

Изучено действие некоторых иодидов И-алки.-пиридиния на коррозию углеродистой стали в растворе IH H_2CO_4. Было установлено, что факторами, определяюхщими эффективность ингибиторов являются концентрация, химическая структура вещества и температура среды.

Procesul de coroziune a aliajelor feroase în medii acide este puternic inhibat în prezenţa halogenurilor de amoniu cuaternar [1, 2]. Efectul inhibitor este datorat unei coadsorbţii anion — cation. Adsorbţia specifică a ionilor halogen influenţează puternic proprietăţile de inhibiţie ale sărurilor de amoniu cuaternar. În acelaşi timp, structura cationului organic determină variaţii ale eficienţei de inhibiţie. Astfel, există o corelaţie între eficienţa de inhibiţie şi lungimea lanţului alchilic legat la azot, precum şi între inhibiţie şi poziţia şi tipul substituenţilor în inelul piridinic [3].

Un alt factor care determină o variaţie a inhibiţiei este temperatura mediului. Pentru clorurile de N-alchilpiridiniu, creşterea temperaturii are un efect pozitiv asupra eficienţei de inhibiţie a coroziunii oţelului carbon în soluţie de H_2SO_4 1N.

În această lucrare, se prezintă rezultatele experimentărilor privind acţiunea inhibitoare a unor ioduri de N-alchilpiridiniu asupra coroziunii unui oţel în soluţie de acid sulfuric 1N.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Structura iodurilor de N-alchilpiridiniu, de înaltă puritate, utilizate în măsurători, este dată în tabelul 1. Concentraţia inhibitorului în soluţia de acid sulfuric de concentraţie 1N a fost cuprinsă între 10^{-6} şi 10^{-3} M/l.

Încercările s-au efectuat pe un oţel carbon obişnuit (OL-37). Tipul eşantioanelor şi modul de pregătire a suprafeţei metalice înaintea testării au fost prezentate într-o lucrare anterioară [3]. Vitezele de coroziune s-au calculat din pierderi în greutate. Durata de imersie în mediu corosiv a fost de 24 h, iar temperatura de lucru s-a variat între temperatura camerei (20°C) şi 75°C.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Oţelul carbon studiat este atacat de soluţia de acid sulfuric 1N cu o viteză moderată la temperatura camerei, atacul crescînd rapid la mărirea temperaturii. Se obţin vitezele de coroziune: 2,9, 23,5 şi 99,6 g/m^2·h la 20, 50 şi, respectiv, 75°C. Energia de activare a procesului calculată dintr-o relaţie Arrhenius (reprezentare log $v_{cor.}$ în funcţie de $1/T$) are o valoare de 13,08 kcal/mol.

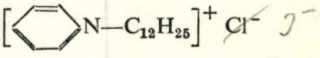
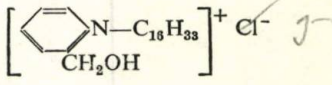
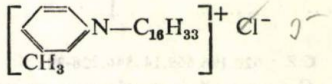
Rezultatele testelor de coroziune obţinute în prezenţa în soluţie a celor trei ioduri de N-alchilpiridiniu sînt cuprinse în tabelele 2—4. Aceste rezultate arată că acţiunea de inhibiţie a iodurilor respective este direct legată de temperatura mediului, de concentraţia inhibitorului şi de structura chimică a cationului. Este de remarcat faptul că modul cum aceşti factori influenţează inhibiţia este acelaşi ca în cazul clorurilor de N-alchilpiridiniu corespunzătoare [3].

În toate cazurile (toţi inhibitorii la toate concentraţiile), prezenţa inhibitorului în mediu produce o scădere a energiei de activare faţă de soluţia-martor (fără inhibitor). Această comportare este rezultatul creşterii adsorbţiei şi, deci, a eficienţei de inhibiţie odată cu mărirea temperaturii. Efectul pozitiv al temperaturii asupra proprietăţilor inhibitoare este direct proporţional cu creşterea concentraţiei de inhibitor în soluţie. Scăderile energiei de activare sînt mai mari decît în cazul clorurilor corespunzătoare.

Prof. dr. doc. OCTAVIAN RADOVICI, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, ICECHIM—Bucureşti. Institutul de Cercetări pentru Pesticide.
Dr. chim. EUGEN ROMAN, ICECHIM—Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.

Tabelul 1

IODURI DE N-ALCHILPIRIDINIU TESTATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIE 1N H_2SO_4

Nr.	Substanță	Formulă
1	Iodură de N-dodecil-piridiniu	
2	Iodură de N-cetil-α-metilolpiridiniu	
3	Iodură de N-cetil-β-picoliniu	

Tabelul 2

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A IODURII DE N-DODECILPIRIDINIU ÎN COROZIUNEA OȚELULUI CARBON ÎN SOLUȚIE 1N H_2SO_4

Nr.	Conc. inhib., M/l	Temperatură						$E_{act.}$, kcal/mol
		20°C		50°C		75°C		
		$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	
1	10^{-3}	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	96,9	$2{,}47 \cdot 10^{-1}$	99,0	$7{,}8 \cdot 10^{-1}$	99,2	7,7
2	10^{-4}	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	95,8	$5{,}4 \cdot 10^{-1}$	97,8	1,81	98,2	9,6
3	10^{-5}	2,15	25,9	15,5	34,1	50,6	49,2	10,6
4	10^{-6}	3,17	—9,3	21,8	7,3	84,3	15,4	12,8

Tabelul 3

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A IODURII DE N-CETIL-α-METILOL-PIRIDINIU

Nr.	Conc. inhib. M/l	Temperatură						$E_{act.}$, kcal/mol
		20°C		50°C		75°C		
		$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	
1	10^{-3}	$8{,}2 \cdot 10^{-2}$	97,2	$2{,}8 \cdot 10^{-1}$	98,9	$7 \cdot 10^{-1}$	99,3	7,3
2	10^{-4}	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$	93,5	$9{,}2 \cdot 10^{-1}$	96,1	1,88	98,2	9,1
3	10^{-5}	1,02	64,9	7,34	68,8	30,8	69,2	12,4
4	10^{-6}	3,05	—3,45	17,4	16,1	71,9	27,8	12,4

Tabelul 4

EFICIENȚA DE INHIBIȚIE A IODURII DE N-CETIL-β-PICOLINIU

Nr.	Conc. inhib., M/l	Temperatură						$E_{act.}$, kcal/mol
		20°C		50°C		75°C		
		$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	$v_{cor.}$, g/m².h	I, %	
1	10^{-3}	$9{,}2 \cdot 10^{-2}$	96,4	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	99,0	$4{,}6 \cdot 10^{-1}$	99,6	6.8
2	10^{-4}	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	96,1	$6{,}2 \cdot 10^{-1}$	97,4	1,42	98,6	8.2
3	10^{-5}	$5{,}2 \cdot 10^{-1}$	83,1	3,6	84,7	13,3	86,7	11.7
4	10^{-6}	3,2	—10,4	21,6	8,1	70,3	29,4	11,9

Astfel, la o concentrație de 10^{-3} m/l inhibitor se obțin valorile 7,7, 7,3 și 6,8 kcal/mol pentru iodurile de N-dodecilpiridiniu, N-cetil-α-metilolpiridiniu și N-cetil-β-picoliniu, în timp ce în cazul clorurilor respective energiile de activare sînt 10,7, 8,9 și, respectiv, 10,6 kcal/mol. În figura 1 sînt date variațiile vitezei de coroziune cu temperatura pentru iodura de N-cetil-β-picoliniu (reprezentare log $v_{cor.}$ — $1/T$).

În ceea ce privește variația inhibiției cu concentrația de inhibitor, este de remarcat faptul că, la concentrații joase, respectiv 10^{-6} M/l, se observă, la temperatura camerei, aceeași comportare ca și în cazul clorurilor, respectiv o accelerare a procesului de coroziune.

Datorită unei adsorbții mai puternice a iodurilor în comparație cu clorurile, saltul observat în variația eficienței de inhibiție cu creșterea concentrației este mai pronunțat (la 10^{-5}—10^{-4} m/l). Pentru concentrația de 10^{-3} M/l inhibitor se ating eficiențe ridicate, în special la 75°C. În figura 2 sînt date variațiile vitezei de coroziune și ale inhibiției cu concentrația pentru iodura de N-cetil-β-picoliniu.

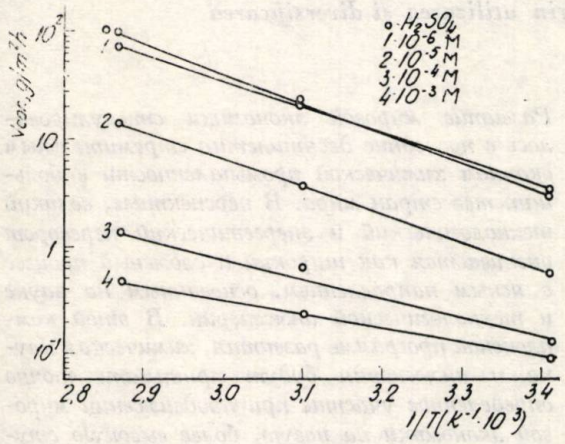


Fig. 1. Variații log $v_{cor.}$ — $1/T$ pentru coroziunea oțelului carbon în soluție de H_2SO_4 1N + iodură de N-cetil-β-picoliniu.

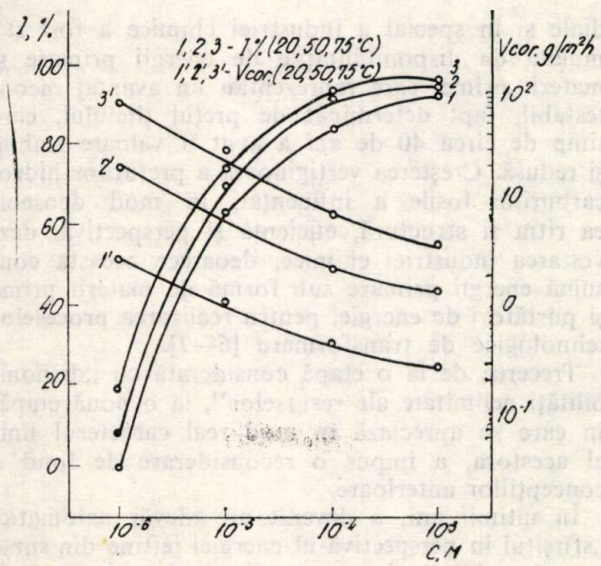


Fig. 2. Variația eficienței de inhibiție (*1*, *2*, *3*) și a vitezei de coroziune (*1'*, *2'*, *3'*) cu concentrația de inhibitor, pentru oțel carbon în soluție de H_2SO_4 1N + iodură de N-cetil-β-picoliniu.

În seria celor trei compuși urmăriți, inhibiția crește în direcția: iodura de N-dodecilpiridiniu → iodura de N-cetil-α-metilolpiridiniu → iodura de N-cetil-β-picoliniu. După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [3], referitoare la clorurile de N-alchilpiridiniu, variația proprietăților de inhibiție este determinată de lungimea lanțului alchilic legat la atomul de azot și de poziția și tipul substituenților. Inhibiția crește de la 12 la 16 atomi de carbon în lanțul alchilic. Poziția și tipul substituenților modifică repartiția electronică în cation, ceea ce duce la creșteri sau la scăderi ale inhibiției.

După cum era de așteptat, iodurile de N-alchilpiridiniu sînt inhibitori mai buni decît clorurile corespunzătoare. Scăderile energiei de activare sînt mai pronunțate, iar saltul eficienței la creșterea concentrației este mai mare. Această comportare este determinată de o adsorbție specifică mai mare a ionului I^- în comparație cu Cl^-. De altfel, însuși ionul I^- este un inhibitor pentru coroziunea fierului și a oțelului carbon în soluții de acid sulfuric, în timp ce ionul Cl^- are slabe proprietăți inhibitoare în aceleași condiții [4].

CONCLUZII

1. Iodurile de N-alchilpiridiniu studiate acționează ca inhibitori puternici asupra coroziunii oțelului carbon în soluție de acid sulfuric 1N pentru concentrații relativ scăzute și pe un domeniu larg de temperatură.

2. Creșterea temperaturii are un efect pozitiv asupra proprietăților inhibitoare. În prezența inhibitorilor se obțin scăderi importante ale energiei de activare. Efectul temperaturii crește odată cu creșterea concentrației de inhibitor.

3. La concentrații scăzute, respectiv 10^{-6} M/l, și la temperatura camerei, iodurile de N-alchilpiridiniu studiate accelerează viteza de coroziune. Acest efect dispare odată cu creșterea temperaturii. Apoi, la creșterea concentrației de inhibitor, inhibiția crește brusc, obținîndu-se valori ridicate chiar la 10^{-4} M/l.

4. Pentru cei trei compuși studiați, inhibiția crește de la iodura de N-dodecilpiridiniu la iodura de N-cetil-α-metilolpiridiniu și la iodura de N-cetil-β-picoliniu. Acest sens al creșterii proprietăților de inhibiție este determinat de creșterea lungimii lanțului alchilic legat la azot și de tipul și poziția substituenților în inelul piridinic.

5. Adsorbția specifică mai ridicată a ionului I^- față de Cl^- determină o creștere pronunțată de proprietățile inhibitoare ale iodurilor de N-alchilpiridiniu, față de clorurile corespunzătoare.

Bibliografie

1. DAMASKIN, B. B., PETRII, O. A. și BATRAKOV, V. V. „Adsorption of Organic Compounds on Electrode", Plenum Press, New York, London, 1969, p. 256.
2. JOFA, Z. A., BATRAKOV, V. V. și CHO-NGOK-BA, Electrochim. Acta, 9, 1964, p. 1 645.
3. RADOVICI, O., BÂRBULESCU, E. și ROMAN, E., Rev. Chim. (București), 35, nr. 7, p. 628.
4. ROMAN, E., Coroziune, nr. 1, 1984, p. 29.

Intrat în redacție: 8.XII.1986.

MIHAI COROBEA

Chimia și tehnologia chimică — elemente fundamentale de impuls în economia mondială

C.Z: 54.66

Dezvoltarea economiei mondiale a fost stimulată, în ultimele decenii de saltul spectaculos al industriei chimice în majoritatea țărilor lumii. În perspectivă, marea tranziție tehnologică și energetică este apreciată ca un proces amplu și complex, cu o direcție sigură bazată pe știința și ingineria tehnologică. În acest complex program al dezvoltării, știința și ingineria chimică vor participa definitoriu la relansarea dezvoltării economiei mondiale pe o nouă treaptă, superioară, și anume antientropică, prin utilizarea și diversificarea surselor abundente și regenerabile.

In the last few decades, the development of the world economy has been influenced by the spectacular progress of the chemical industry in almost all the countries of the world. For the future, the great technological and energetic transition is estimated as a complex process based on scientific development and engineering. In this complex programme of the future, the chemical science and engineering will participate to the development of the world economy on a new, superior, antientropical stage, by using and diversifying the rich and recoverable resources.

Развитие мировой экономики стимулировалось в последние десятилетия стремительным скачком химической промышленности в большинстве стран мира. В перспективе, великий технологический и энергетический переворот оценивается как широкий и сложный процесс с ясным направлением, основанным на науке и технологической инженерии. В этой комплексной программе развития, химическая наука и инженерия будут принимать точно определенное участие при продвижении мировой экономики на новую, более высокую ступень, а именно антиэнтропическую, использованием и расширением обильных и регенерируемых источников.

Dezvoltarea continuă, în ultimele decenii, a industriei chimice, în marea majoritate a țărilor lumii, cu ritmuri care au depășit toate celelalte ramuri ale economiei mondiale a favorizat dezvoltarea fără precedent a civilizației contemporane. Substanțele fabricate de industria chimică constituie, în prezent, produse de bază ale economiei oricărei țări, deoarece reprezintă materiile prime și auxiliare pentru dezvoltarea agriculturii, construcțiilor de mașini, electrotehnicii, microelectronicii, bunurilor de larg consum, medicamentelor, transporturilor și telecomunicațiilor. De asemenea, chimia contribuie la dezvoltarea tehnologiilor de vîrf din domeniile laserilor și spațial, microprocesoarelor, roboților, microundelor și criogeniei, captării și conversiei energiei solare, industriei materialelor ultrapure și rezistente la temperaturi înalte, tehnicii medicale și altele [1—5].

Pînă în anul 1973, cînd a avut loc prima criză mondială a petrolului dezvoltarea economiei mondiale și în special a industriei chimice a fost stimulată de disponibilitățile de energii primare și materii prime, care reprezentau un avantaj incontestabil, fapt determinat de prețul țițeiului, care timp de circa 40 de ani a avut o valoare stabilă și redusă. Creșterea vertiginoasă a prețurilor hidrocarburilor fosile a influențat, în mod deosebit ca ritm și structură, eficiență și perspectivă, dezvoltarea industriei chimice, deoarece aceasta consumă energii primare sub formă de materii prime și purtători de energie, pentru realizarea proceselor tehnologice de transformare [6—7].

Trecerea de la o etapă considerată cu „disponibilități nelimitate ale resurselor", la o nouă etapă, în care se apreciază în mod real caracterul finit al acestora, a impus o reconsiderare de fond a concepțiilor anterioare.

În ultimii ani, a devenit un adevăr axiomatic, „sfîrșitul în perspectivă al energiei ieftine din surse neregenerabile" și necesitatea unei noi strategii pentru dezvoltarea științei și a tehnologiei care să asigure omenirii un viitor economic stabil și viabil [6, 8].

Ing. MIHAI COROBEA, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică—București.

Deoarece după anul 1950, chimia şi-a orientat preferenţial cercetările şi producţia, spre consumul de hidrocarburi, în prezent, se impune acestei ramuri a economiei obligaţia de a contribui, în continuare, la satisfacerea nevoilor de progres şi civilizaţie, la creşterea calităţii vieţii [4, 8—13].

Domeniile de utilizare a produselor chimice sînt multiple şi se extind, practic, în toată economia mondială, fapt ce justifică importanţa cunoaşterii pentru prezent şi viitor a principiilor de bază care fundamentează strategia dezvoltării şi, în mod special, interdependenţa dintre dezvoltarea ştiinţei şi a tehnologiei chimice şi ritmul general al dezvoltării celorlalte ramuri ale ştiinţei, tehnologiei şi economiei.

1. „Entropia" şi noua strategie a utilizării resurselor naturale, dezvoltarea ştiinţei şi a tehnologiei, factori siguri de dezvoltare antientropică a economiei

„Ecuaţia" resurselor de energii primare şi materii prime fosile este definită de doi parametri de ordin economic, şi anume: caracterul finit al resurselor neregenerabile şi, deci, epuizabil într-un timp istoriceşte definit şi conservarea sistemului care este necesar pentru exploatarea şi utilizarea resurselor şi anihilarea efectelor generate de procesele de prelucrare [8, 11, 14, 15].

Din categoria resurselor neregenerabile, cele energetice, şi anume, energiile primare fosile au un caracter entropic mai pronunţat. Ele nu sînt doar neregenerabile ci şi nerefolosibile, cu excepţia fuziunii nucleare. Efectul entropic de obţinere şi prelucrare a resurselor este cu atît mai ridicat, cu cît consumul acestora este mai mare. Dintre resursele neregenerabile, hidrocarburile fosile prezintă perspectiva entropică cea mai mare, în condiţiile actualelor ritmuri de consum şi exploatare, deoarece pericolul epuizării lor nu se pierde într-un orizont de timp îndepărtat, ci se plasează într-o perspectivă relativ scurtă, şi anume, la începutul secolului următor. Dependenţa efectului entropic al economiei mondiale şi, în special, a industriei chimice de consumul energiilor primare neregenerabile se datoreşte faptului că încă în acest deceniu, circa 60% din consumul global de energii primare pe glob revine ţiţeiului şi gazelor naturale. Ţinîndu-se seama că în deceniul şapte s-a consumat circa 50% din cantitatea de ţiţei extras în decursul exploatării acestei materii prime şi energetice, care datează din anul 1854, cu înregistrarea unei medii anuale de peste 5% faţă de asigurarea de noi rezerve cu numai 1,2%, s-a ajuns la necesitatea abordării unor tehnologii mai costisitoare pentru exploatarea unor zăcăminte mai sărace sau amplasate în condiţii mai greu accesibile [7].

Efectul entropic al exploatării unor zăcăminte mai sărace sau greu exploatabile este reflectat în costul mediu pentru producţia de ţiţei. În anul 1978, aceasta era de circa 40 $/t, în zonele greu accesibile, estimîndu-se ca, prin extinderea gradului de recuperare terţiară, prin aplicarea de noi tehnologii mai costisitoare şi prin extinderea forajului pe uscat şi în apă în regiunile ostile omului, costul ţiţeiului să cunoască o nouă creştere. Dacă pentru producţia unei tone de ţiţei din Marea Nordului revenea circa 120 $/t, pentru noi producţii, investiţiile suplimentare vor duce la costuri mai ridicate, estimîndu-se că, în 1990, circa 25% din producţia mondială de ţiţei va costa între 120 şi 500 $/t, iar în anul 2 000, aceeaşi producţie va costa între 200—800 $/t [7, 16, 17].

Dacă se ia în studiu şi faptul că numai zece state de pe glob produc şi dispun de rezerve ce depăşesc 80% din totalul mondial, rezultă că potenţialul şi eficienţa dezvoltării majorităţii ţărilor şi, în special, a celor mici şi mijlocii are şi un pronunţat caracter politic [7, 18, 19].

Gazele naturale prezintă o situaţie similară ţiţeiului, dar, din rezervele certe cunoscute, s-a consumat o cantitate mult mai mică, de circa 25% şi prezintă o perioadă mai lungă de asigurare, dar în condiţii de exploatare şi transport mai costisitoare.

Dintre energiile primare fosile, cea mai abundentă — cărbunii — prezintă perspectiva epuizării cea mai îndepărtată, ceea ce impune trecerea la utilizarea cu prioritate a acesteia, în scopul substituirii hidrocarburilor în toate procesele în care este posibil să se realizeze această substituţie cu eficienţă economică, în scopul conservării surselor existente de hidrocarburi şi a orientării utilizării superioare a acestora spre procesele de chimizare. Rezervele de cărbuni sînt prezentate diferit de diverşi autori, în funcţie de tehnologiile actuale de exploatare şi de adîncimea straturilor la diverse niveluri, şi anume, de 600—650 Gt, ceea ce ar asigura cerinţele omenirii pe o perioadă de exploatare de minimum 300 de ani [3, 4, 19]. Peste 60% din rezervele acestea se află în S.U.A., U.R.S.S. şi R. P. Chineză.

Pentru obţinerea hidrocarburilor gazoase şi lichide din cărbuni, s-au elaborat procese tehnologice, dar care se aplică în puţine ţări, datorită caracterului entropic şi procedeelor, randamentelor scăzute, costurilor ridicate etc.

Strategia de dezvoltare a economiei mondiale implică o restructurare pe ansamblu a dezvoltării ştiinţei şi tehnologiei pe filierele proceselor de transformare capabile să utilizeze energiile primare, care nu sînt supuse legilor entropiei, respectiv, utilizarea preferenţială şi preponderentă a surselor regenerabile [20]. Potrivit principiului al II-lea al termodinamicii, energia, odată utilizată, este pierdută, deoarece, practic, nu mai poate fi reutilizată, devenind atît de dispersată, încît îşi pierde potenţialul energetic. Excepţie în limite de timp finite, o constituie recuperarea şi recircularea produselor refolosibile, prin a căror reutilizare se economiseşte o mare parte din energia consumată. Pesimismul specialiştilor care considerau necesară „recesiunea economică" şi „creşterea zero" la începutul deceniului şapte, în scopul limitării parţiale a efectului entropic al dezvoltării societăţii, din cauza utilizării exclusive a surselor neregenerabile, aveau la bază un scenariu unidirecţional al dezvoltării economiei mondiale, prin utilizarea preferenţială a unor surse epuizabile, considerînd, în mod eronat, planeta noastră un sistem închis. Singura variantă a dezvoltării, în continuare, a civilizaţiei umane

constă, însă, în a admite adevărul cunoscut, că Terra nu trebuie considerată un sistem închis, deoarece primeşte permanent energie de la o sursă exterioară practic inepuizabilă, SOARELE. Pe pămînt, potenţialul energiei solare apare sub o diversitate de forme, începînd de la energiile primare fosile — gaze naturale, ţiţei, cărbuni, şi continuînd cu complexa gamă de energii regenerabile datorate emisiunii solare, biomasa şi energiile eoliană mareo-motrică, mareo-termică, hidraulică, etc. Utilizarea energiilor regenerabile constituie o variantă sigură de dezvoltare nesupusă efectelor entropiei, care se manifestă concret, fie prin utilizarea directă a energiei solare propriu-zise, fie prin una din formele de energii reînnoibile, enumerate, domeniu în care biomasa reprezintă varianta cea mai abundentă şi singurul „captator gigant" de energie solară descoperită pînă în prezent de natură şi utilizată de om.

O poziţie distinctă în noua strategie a dezvoltării antientropice a economiei mondiale o ocupă resursele energetice nucleare. În condiţiile aplicării tehnologiilor actuale, care au randamente deosebit de scăzute, sub 1%, energia nucleară contribuie la diversificarea surselor de energii primare, dar reprezintă o sursă epuizabilă cu caracter entropic şi cu o perioadă relativ scurtă de asigurare. Mărirea randamentelor de valorificare a utilizării resurselor de origine nucleară prin utilizarea reactorilor regenerativi, va asigura noi dimensiuni şi perspective utilizării acestei surse de energie. Prin aceasta, se va mări substanţial perioada de asigurare a acestei forme de energie primară şi a potenţialului de integrare tehnologică şi energetică a acesteia cu procesele de transformare energointensive din industria chimică, metalurgiei ş.a.

Progresele ştiinţifice şi tehnologice în perspectivă permit realizarea industrială a reacţiei de fuziune termonucleară, definind energia nucleară ca o sursă inepuizabilă şi antientropică, contribuind astfel, alături de energia solară şi biomasă la rezolvarea problemelor actuale legate de asigurarea cu energii primare.

Dat fiind potenţialul real al surselor, apare judicios şi necesar ca, în perspectivă, să se adopte strategii antientropice, care să permită dezvoltarea sigură şi echilibrată a economiei mondiale, fără crize, într-un climat de înţelegere şi cooperare internaţională. În asemenea condiţii de siguranţă şi stabilitate, devine necesar ca dezvoltarea tehnologică şi economică să se axeze pe două surse cu caracter inepuizabil, şi anume:

— energia solară, direct sau indirect, prin forme secundare sub care se află în natură, domeniu în care biomasa reprezintă sursa cea mai importantă de materii prime necesare realizării tehnologiilor de tranziţie şi substituţie;

— energia nucleară, prin aplicarea unor tehnologii moderne, domeniu în care fuziunea termonucleară constituie varianta sigură şi de perspectivă îndelungată.

Cunoscute fiind direcţiile de dezvoltare bazate pe surse sigure şi inepuizabile, cu caracter antientropic, apare evident că în prima etapă de tranziţie, în perspectiva apropiatului secol al XXI-lea, procesele de biosinteză — captatoare de energie solară să constituie o variantă sigură şi eficientă energetic, alături de realizarea fuziunii termonucleare. Dezvoltarea continuă şi echilibrată a economiei mondiale şi, în special, a industriei chimice în condiţii antientropice, se prevede a avea două direcţii principale de dezvoltare:

— reducerea consumurilor de energii primare pe unitatea de produs finit, sau conservarea energiei ca unică soluţie imediată şi obligatorie pentru reducerea efectului entropic al epuizării surselor şi înlăturării risipei. După datele (medii) O.N.U., pentru un consum efectiv de 1 tcc, se consumă peste 6 tcc energii primare. Modernizarea tehnologiilor clasice existente şi realizarea unor noi tehnologii, mult mai eficiente, în scopul „economisirii surselor primare" reprezintă cea mai eficace soluţie, pentru reducerea efectului entropic al epuizării surselor neregenerabile. Imperativul acestei coordonate, al conservării resurselor naturale neregenerabile are semnificaţii adînci în domeniul utilizării hidrocarburilor fosile, deoarece timpul de epuizare a acestora este cel mai apropiat;

— utilizarea unor resurse noi de energii primare cu caracter regenerativ sau inepuizabil, care să asigure o dezvoltare echilibrată stabilă şi cu caracter antientropic, pe o perioadă de timp relativ nelimitată.

Necesitatea şi posibilitatea conservării energiilor primare şi materiilor prime şi a valorificării unor noi surse arată că impactul actual a fost denumit impropriu impact energetic, deoarece economia mondială se află în faţa unui impact tehnologic, care ar trebui să realizeze valorificarea raţională şi eficientă a surselor potenţiale, care depăşesc cu mult nevoile actuale şi de perspectivă. Existenţa şi dezvoltarea civilizaţiei contemporane depinde de progresele ştiinţei şi ale tehnologiei, de capacitatea societăţii de a se adapta conştient unei strategii a dezvoltării stabile şi de durată, bazate pe resurse certe şi cu structuri specifice fiecărei zone.

2. Chimia şi tehnologia chimică, factori de influenţă a dezvoltării antientropice a economiei mondiale

Complexitatea şi competitivitatea economiei mondiale va depinde, în perspectivă, de fundamentarea „industriilor viitorului", care sînt condiţionate de următoarele două domenii ştiinţifice şi tehnologice principale: de „informatică", sau, mai simplu, informaţia şi prelucrarea ei microelectronică şi de „chimie", care, practic, constituie ştiinţa de interferenţă a tuturor tehnologiilor şi industriilor de bază.

Prin valorificarea superioară a resurselor clasice cu ajutorul procedeelor moderne neconvenţionale, exploatarea metodică şi complexă a unor noi surse, care să modernizeze şi să transforme toate industriile actuale, se va pune temelia industriilor viitorului. Producţia materialelor plastice, a fibrelor chimice şi a elastomerilor sintetici, a calculatoarelor, a semiconductorilor, a microprocesoarelor, a roboţilor industriali, a transmisiilor prin fibre optice, a bioconductorilor şi aplicaţiile acestora în industria de sinteză, agricultură şi energetică, branşarea micro-

procesoarelor în telecomunicații pentru automatizarea muncii la distanță, tehnica laserilor și spațială, industria materialelor ultrapure și rezistente la temperaturi înalte cu aplicații în captarea energiei solare și energiei atomice, constituie un rezumat sugestiv al complexului angrenaj mondial al prezentului care se va dezvolta în viitor.

În aceste domenii de vîrf a tehnologiilor și industriilor viitorului, s-au realizat deja „unitățile standard" și s-au fundamentat, astfel, punctele de plecare spre o nouă etapă de civilizație a omenirii. În realizarea eșafodajului civilizației contemporane și la apariția și dezvoltarea industriilor viitorului, chimia și tehnologia chimică reprezintă un factor comun și determinant, contribuind astfel direct la nivelul entropic al economiei mondiale. Dacă materialele plastice, fibrele sintetice, elastomerii, detergenții, medicamentele, cosmeticele, fertilizanții, pesticidele ș.a.m.d. sînt considerate produse clasice și formează domenii consacrate ale industriei chimice, în prezent, toată lumea pare fascinată de noul tehnologiilor de vîrf din domeniul microelectronicii, electronicii, ciberneticii, microprocesoarelor, captarea energiei solare ș.a. fără să realizeze că toate aceste domenii de vîrf sînt derivate tehnologice datorate progreselor chimiei, domeniu în care materialele ultrapure sau, mai recent, polimerii speciali și biopolimerii de sinteză ocupă un loc de frunte. În amplul proces de substituție și de realizare a unor tehnologii neconvenționale, chimia va revoluționa procesele clasice din economia mondială. În acest sens, se menționează realizarea producțiilor gigant de hidrogen și oxigen din apă, care va produce mutații fundamentale în industria metalurgică a îngrășămintelor de carburanți, reconsiderînd procesele clasice de preparare a fontei și oțelului și a metalelor în general, chimizarea cărbunilor ș.a.m.d. hidrogenul va deveni un vector energetic nepoluant și abundent, iar chimia și biochimia vor asigura cunoașterea și reproducerea mecanismelor de reacție a proceselor din natură, creînd astfel baza de date necesară realizării unor noi salturi în ingineria genetică care vor contribui la elaborarea unor tehnologii care vor permite o dezvoltare antientropică a economiei; captarea energiei solare, direct și indirect prin biomasă, va permite producerea unor mari mutații în structura și consumul de energii primare și materii prime. Tehnologiile biochimice vor crea o nouă industrie de sinteză, bazată pe mecanismul de reacție al proceselor naturii, cu posibilități de diversificare cel puțin egale cu ale industriei chimice de sinteză pe bază de materii prime neregenerabile. Avantajele economice și energetice ale acestor noi industrii de bază sînt determinate de puternicul caracter antientropic, în raport cu procedeele clasice, deoarece intermediarii se obțin din surse regenerabile, cu un nivel extrem de scăzut de consumuri globale de energie și de poluare.

În ultimii ani, se consideră oportună și necesară cercetarea, experimentarea și extinderea proceselor enzimatice, afirmîndu-se mai mult sau mai puțin simbolic, că cineva va stăpîni reactoarele enzimatice va stăpîni viitorul.

Modernizarea tehnologiilor clasice și realizarea proceselor de substituție prin utilizarea surselor neconvenționale constituie direcții sigure ale dezvoltării industriei chimice și factori stimulatori antientropici ai economiei mondiale.

3. Perspective ale dezvoltării industriei chimice organice de bază și petrochimice

Dezvoltarea întregului complex economic depinde atît de strategia utilizării energiilor primare și de materii prime, cît și de structura existentă a ramurilor de producție și consum al acestora, în perspectivă, avîndu-se la bază următoarele principii mai importante:

— menținerea unor structuri și a unor nivele de producție impuse de cerințele consumatorilor existenți, stabilit la nivelul civilizației contemporane;

— modernizarea proceselor existente, în scopul reducerii entropiei produselor, datorită epuizării surselor de energii primare și materii prime neregenerabile;

— cercetarea, experimentarea și industrializarea unor procese neconvenționale, în scopul extinderii gamei de energii primare și de materii prime, îndeosebi din surse regenerabile sau inepuizabile.

Tehnologiile chimice neconvenționale au ca scop realizarea procesului de substituție a surselor neregenerabile, în vederea realizării intermediarilor sau a produselor finite prin alte variante tehnologice și din alte surse de materii prime decît cele utilizate preferențial în ultimele decenii, precum și realizarea unor game de produse care pot contribui la dezvoltarea economiei în ansamblu și, în mod special, la creșterea gradului de civilizație contemporană.

În evoluția tehnologică din industria chimică, după anul 1973, apar trei etape distincte:

Etapa I, de pretranziție, definită ca etapă a primilor ani după lansarea fenomenului de criză de energie. Această etapă, pe ansamblul economiei mondiale, s-a caracterizat printr-o perioadă de stagnare, sau, în unele țări și domenii, prin oprirea chiar a unor fabricații energointensive, pentru a reduce efectul entropic al creșterii, prețurilor de transfer la materii prime și energii primare, cauzat de epuizarea surselor neregenerabile, domeniu în care țițeiul reprezintă exemplul cel mai concludent. Această perioadă a fost cea mai frămîntată sub aspect științific și tehnologic, deoarece a implicat stabilirea unei noi strategii pentru începerea vastelor programe de cercetare și experimentare, în perspectiva reechilibrării și a dezvoltării industriei chimice.

Etapa a II-a de tranziție este etapa cea mai lungă, cuprinzînd cea mai laborioasă și complexă gamă de activități științifice și tehnologice, deoarece implică modernizarea totală a tuturor tehnologiilor clasice aplicate pînă în prezent și începerea experimentării și a industrializării proceselor de substituție. În S.U.A., această etapă s-a numit, simbolic, etapa de „transraționalizare" și constă în modernizarea și înlocuirea unor tehnologii ineficiente cu alte procedee mult mai eficiente, care utilizează surse clasice sau chiar surse alternative regenerabile

antientropice. Simultan cu acţiunile complexe şi dificil de realizat, de modernizare a tehnologiilor clasice, este necesar un amplu program de cercetare şi lucrări de inginerie tehnologică, pentru o reconsiderare a întregii industrii chimice, într-un timp relativ scurt şi cu începere imediată. De menţionat că, în aceeaşi perioadă, se realizează şi fundamentarea procesului de substituţie. Dintr-un studiu efectuat în S.U.A. în anul 1983, cu privire la evoluţia industriei chimice din această ţară, a rezultat ca o concluzie necesitatea unei „restructurări dramatice", în următorii zece ani, deoarece, în caz contrar, se vor realiza pierderi în valoare cumulată de 150 mrd. $ [21]. Deoarece civilizaţia nu ar putea exista fără produsele industriei chimice, autorii nu propun desfiinţarea activităţii de cercetare şi inginerie tehnologică sau a producţiilor din domeniile ineficiente în condiţiile ultimului deceniu, ci, dimpotrivă, remarcă necesitatea intensificării şi a dezvoltării activităţilor de cercetare, inginerie tehnologică şi investiţii în acest domeniu, deoarece numai aşa se poate realiza diminuarea efectului entropic.

Întrucît principalele grupe de produse chimice care au caracterizat civilizaţia primelor trei decenii au fost materialele plastice, elastomerii, fibrele chimice, fertilizanţii, iar sinteza acestora se realizează în proporţie de 90% (după date O.N.U.), din patru grupe principale de intermediari gaz de sinteză, olefine, aromatice C_6—C_9 şi acetilenă, apare justificat şi necesar ca preocupările fundamentale ştiinţifice şi tehnologice să se axeze pe aceste produse în următoarele direcţii principale:

— realizarea integrării tehnologice şi energetice cu energia atomică în două domenii ale tehnologiilor de vîrf, respectiv, chimizarea cărbunilor şi fabricarea producţiilor gigant de hidrogen şi oxigen;

— realizarea produselor noi necesare tehnicilor de vîrf, ca tehnomeri, adezivi, metale, substanţe ultrapure ş.a.m.d.

Etapa a III-a, etapa biotehnologiilor, va avea un rol preponderent în domeniul obţinerii intermediarilor de bază necesari în industria chimică şi altor sectoare economice. Această etapă se preconizează a se realiza după începutul secolului următor, dar pînă atunci va înregistra o activitate convergentă şi simultană cu procedeele clasice de utilizare a energiilor primare neregenerabile fosile.

Preocupări şi tehnologii comune în toate etapele de dezvoltare sînt procesele tehnologice de recuperare, recirculare şi refolosire a materialelor, direcţie sigură de reducere a entropiei proceselor de transformare şi utilizare a energiilor primare şi a materiilor prime. O altă direcţie comună tuturor etapelor de dezvoltare o constituie biotehnologiile deja cunoscute, preocupări aflate în programele de dezvoltare a tuturor ţărilor industrializate şi în ţările în curs de dezvoltare, deoarece acestea reprezintă soluţia optimă de tranziţie între prezent şi viitor.

În continuare, se prezintă unele exemple, care confirmă sarcinile mari şi complexe ale chimiei pentru prezent şi viitor.

3.1. *Asigurarea surselor şi tehnologiilor necesare pentru realizarea proceselor chimice din actuala structură şi scopul garantării ritmului de dezvoltare a economiei mondiale.*

Se prezintă ca exemple cele trei mari grupe de polimeri: în domeniul materialelor plastice, se estimează o creştere a producţiei de la 60 856 mii t/an în anul 1985, la circa 77 240 mii t/an în anul 1990, şi la circa 123 740 mii t/an în anul 1995; producţia firelor şi a fibrelor sintetice va creşte de la 10 413 mii t/an în anul 1980, la circa 14 275 mii t/an în anul 1985 şi la circa 22 495 mii t/an în anul 1995; pentru cauciucul sintetic, prognoza consumului arată că va creşte de la 7 192 mii t/an, în anul 1982, la circa 8 393 mii t/an, în anul 1987, şi la circa 9 842 mii t/an, în anul 1992 [2].

3.2. *Diversificarea şi restructurarea sortimentelor de produse, în scopul satisfacerii cerinţelor de vîrf ale economiei mondiale şi al menţinerii unei competitivităţi economice şi energetice a produselor chimice.*

Un exemplu îl constituie realizarea tehnologiei pentru producţia de polietilenă liniară de joasă densitate (LLDPE), care înlocuieşte cu mare eficienţă polietilena de joasă densitate (LDPE), deoarece asigură reducerea consumului specific la produsele derivate cu 76%. Această realizare tehnologică determină mutaţii principale în structura dinamicii materialelor plastice, deoarece capacităţile totale de producţie pentru polietilenă lineară de joasă presiune s-au triplat în ultimii 5 ani, ocupînd locul I în ierarhia materialelor plastice, deţinut pînă în anul 1980 de PVC.

De asemenea, dezvoltarea producţiei de mic tonaj şi mediu tonaj, sau a chimicalelor fine şi a produselor speciale, produse solicitate de „industriile viitorului" şi de creşterea gradului de confort al civilizaţiei moderne a început deja să se remarce în ţările industrializate. Ritmul acestei ramuri de produse a depăşit cu mult ritmul mediu de dezvoltare a industriei chimice. Astfel, la marile companii vest-europene şi nord-americane, ponderea chimicalelor fine şi a produselor speciale a atins, în anul 1983, în medie 10% din valoarea vînzărilor, estimîndu-se, pentru sfîrşitul actualului deceniu, o creştere substanţială de pînă la 60%, ceea ce reprezintă o medie anuală a vînzărilor de 8,8%. Beneficiile acestei noi ramuri variază între 6—8%, în timp ce la produsele de mare tonaj numai între 1,5 şi 2%, sau, în anumite cazuri, sînt ineficiente în actuala conjunctură mondială a preţurilor [22]. Dezvoltarea acestei ramuri deosebit de eficiente a industriei chimice a constituit cea mai dinamică restructurare după cel de-al doilea război mondial. Această strategie a dezvoltării are la bază două principii importante, şi anume: deplasarea producţiilor de mare tonaj către ţările cu mari resurse de ţiţei şi gaze naturale, în scopul reducerii entropiei producţiei (se elimină transportul, depozitarea ş.a.m.d.) şi realizarea unor produse de mic tonaj, care valorifică superior materiile prime de bază.

În actuala conjunctură, toate marile companii chimice din țările capitaliste au trecut la dezvoltarea sistematică și dinamică a industriei de produse fine. În S.U.A., în anul 1982, această ramură a realizat producții de 40 mrd. $. În anul 1990, se estimează să se ajungă la 61 mrd. $. Pe grupe și specialități, industria fină se împarte în 30 de ramuri, care, în perspectivă, vor crește ca număr de sortimente [22]. Dintre principalele grupe, se menționează: produsele pentru mărirea gradului de recuperare a zăcămintelor de țiței, polimerii speciali pentru industriile microelectronică și electronică, pentru captarea energiei solare, produsele farmaceutice sepciale, aditivii pentru tratarea produselor alimentare, pentru finisarea metalelor, pentru industria cauciucului, pentru industria minieră, pentru industria tipografică, chimicalele fotosensibile, materialele pentru procesele cu plasmă, pentru celulele fotovoltaice, peliculele conductive, substanțele chimice absorbante de UV, detergenții, fluidele semisintetice, biocatalizatorii enzimatici, substanțele amfotere etc. În viitoarele etape de tranziție, pentru toate ramurile tehnologice și economice, utilizarea produselor chimice fine va duce la reducerea efectului entropic al acestor fabricații, va contribui la creșterea gradului de confort și sănătate a oamenilor și, în viitorul secol, la utilizarea preponderentă a surselor neepuizabile.

3.3. *Modernizarea tehnologiilor fundamentale pentru obținerea intermediarilor de bază, domeniu ce cuprinde instalațiile cu ponderea energo-intensivă maximă.*

Pentru această grupă de lucrări, activitatea de cercetare, inginerie tehnologică și producție depune eforturi complexe, după unii autori chiar cu mult mai mari decît pentru realizarea instalațiilor clasice. Cîteva exemple sînt concludente: pentru obținerea gazului de sinteză, reducerea consumurilor de energie pe unitatea de produs este axată pe următoarele direcții:

— integrarea platformelor tehnologice și energetice, în scopul valorificării maxime în componenți tehnologici a elementelor primare, carbon și hidrogen (CO, H_2 și CO_2); recuperarea produselor utile ca argon, azot și a altor gaze; modernizarea tehnologiilor aplicate în prezent, de exemplu, utilizarea de noi catalizatori pentru sinteza amoniacului la temperaturi și presiuni joase.

Un domeniu nou, cercetat și experimentat prin cooperare interdisciplinară de chimiști cu geneticieni, biologi și agronomi, îl reprezintă realizarea asimilării directe a N_2 de plante prin descifrarea mecanismelor de reacție a plantelor cu rizomi (lucerna, mazărea etc.).

Pentru obținerea olefinelor și a coproduselor, au loc importante mutații. Astfel, dezvoltarea noilor capacități și readaptarea celor existente au ca scop utilizarea materiilor prime optime, reprezentate de fracțiunile de hidrocarburi ușoare C_2—C_5. Datorită acestor reorientări de a utiliza materii prime ușoare, capacitățile de etilenă pe plan mondial se estimează că vor înregistra o creștere în perioada 1981—1990 de la 53,7 la 83,4 mil. t/an [23].

În același timp, instalațiile ineficiente economic și energetic se opresc temporar sau definitiv în țările industrializate importatoare de țiței. Astfel, în S.U.A., în anul 1983, circa 25% din capacitățile de etilenă au fost oprite temporar sau definitiv.

Modernizarea tuturor instalațiilor se poate realiza pe una din cele trei direcții principale, și anume: valorificarea maximală în produse tehnologice a coproduselor; reducerea consumurilor globale de energii primare și diversificarea domeniilor de utilizare a coproduselor.

Un domeniu nou, dar totuși vechi, îl constituie realizarea unor procedee de substituție, pentru fabricarea olefinelor și a derivaților din surse neconvenționale, domeniu în care biomasa ocupă un loc principal [24].

Creșterea vertiginoasă a prețurilor pentru fabricarea olefinelor și, în mod deosebit, necesitatea realizării unor produse speciale de mic tonaj au dus la reconsiderarea oportunității și a necesității utilizării acetilenei. Principalele avantaje tehnologice și economice ale utilizării acetilenei în etapa actuală și în viitor sînt: materiile prime (gaze naturale, cărbuni, biomasă) care asigură un grad de procurare mult mai mare comparativ cu țițeiul; produsele derivate, vinilice, se realizează la parametri mult mai scăzuți (temperatură, presiune), cu utilizarea unor catalizatori din metale uzuale și cu investiții mult mai reduse. În această etapă de „reconsiderare" a fabricării și utilizării acetilenei, se disting următoarele domenii de dezvoltare: modernizarea tehnologiilor „clasice" prin valorificarea tehnologică a coproduselor, care reprezintă 65—75% din materia primă utilizată; realizarea unor procese neconvenționale, domeniu în care acetilena din cărbuni (prin procedeele electrotermice sau plasmochimice) va ocupa un loc important. În acest domeniu, se menționează cercetările și realizările privind transformarea procedeului clasic de obținere a acetilenei din carbid în proces neconvențional, obținute de BASF din R.F.G. și de firma Danki Kagaku din Japonia și diversificarea derivaților din acetilenă, domeniu în care industria de mic tonaj ocupă un loc prioritar. Dintre produsele derivate din acetilenă care au căpătat o mare dezvoltare, se menționează 1,4-butandiolul și derivații săi și poliacetilenele [25].

Din 1,4-butandiol, se obțin gamabutirolactonă, alfapirolidonă, vinilpirolidonă, polivinilpirolidonă, poliuretani, policarbonați, polisulfone ș.a. cu largi domenii de utilizare în sectoarele de vîrf ale tehnologiilor viitorului.

Poliacetilenele sînt polimeri cu largi domenii de utilizare în industriile de vîrf, datorită proprietăților deosebite de semiconductori.

Alți consumatori de acetilenă vor fi industria de medicamente (sulfadiazină, vitamina A, citralul ș.a.) și industria de mic tonaj din domeniul polimerilor speciali.

Tehnologiile de obținere a produselor clasice din acetilenă reconsiderate și care capătă noi valențe în producție și utilizare sînt: a acidului acrilic, a acidului metacrilic, și a esterilor acestuia, a acidului crotonic, a alcoolului alilic, a alilesterilor, a alcoolului propargilic, a cloroprenului, a izoprenului,

clorurii de vinil, a acetatului de vinil, a acrilonitrilului şi altele.

3.4. *Tehnologii neconvenţionale care utilizează resurse „neclasice"*.

Din această categorie se menţionează următoarele:

a) *Chimizarea cărbunilor* — în scopul obţinerii intermediarilor de bază necesari în chimia de sinteză pentru substituţia hidrocarburilor naturale. Principalele procedee din această grupă sînt: gazeificarea; piroliza; hidropiroliza şi procedeele electrotermice şi/sau plasmochimice. Dezvoltarea proceselor fundamentale de chimizare a cărbunilor (care sînt puternic energointensive) va depinde, ca dezvoltare în perspectivă, de progresele tehnice şi tehnologice pentru încadrarea acestora cu producţia energiei atomice şi a altor forme alternative de energii primare nechimizabile direct.

b) *Chimizarea biomasei şi a biotehnologiilor* constituie un domeniu de avangardă a chimiei şi tehnologiei chimice. Sectoarele de cercetare, experimentare şi producţie sînt axate pe următoarele direcţii: dezvoltarea şi modernizarea tehnologiilor de biosinteză aplicate în prezent industrial (antibiotice, aminoacizi, în industria celulozei şi a hîrtiei şi, în mod special, tehnologia pentru fabricarea etanolului; realizarea unor tehnologii noi, pentru valorificarea potenţialului disponibil natural de biomasă şi a surselor suplimentare realizabile prin tehnologii neconvenţionale care se vor realiza pe baza progreselor biologiei şi geneticii, domeniu din care se menţionează realizarea unor procese de biconversie, industrializabile, în scopul obţinerii unor sporuri dorite de biomasă uşor chimizabilă sau utilizată direct (proteine, medicamente, alimente, etc.); pe dezvoltarea proceselor de obţinere şi utilizare a enzimelor şi a reactoarelor enzimatice şi dezvoltarea proceselor enzimatice, în scopul obţinerii etanolului şi a alcoolilor superiori, din care se pot obţine olefine, esteri, carburanţi sintetici şi, practic, majoritatea produselor organice de sinteză.

În figura 1, se prezintă ca exemplu fluxul tehnologic de obţinere a derivaţilor din etanol, din care reiese sugestiv posibilitatea realizării imediate a produselor de substituţie prin procedee petrochimice şi carbochimice în condiţiile disponibilităţilor de etanol. Prin procedeele clasice de fermentaţie, considerate „uzate moral" consumul global de energii primare pentru 1 t de etanol este de 1—1,5 tcc/t, comparativ cu 5—8 tcc/t în procedeele sintetice (din etilenă, acetilenă sau alte materii prime). Această mare diferenţă de energii, în favoarea etanolului din biomasă, deschide noi perspective unei industrii chimice antientropice şi sigure în perspectivă. Producţia industrială curentă de etanol şi derivate din biomasă a început în ţările unde există deja disponibilităţi mari de materii prime, ca: Brazilia, India, Tailanda, Indonezia şi altele iar, în ultimii ani, se menţionează şi S.U.A. (ţară în care în ultimele trei decenii s-a realizat producţia gigant de etanol prin procedee de sinteză, via etilenă). Astfel, în anul 1984 s-a semnalat primul proiect al unei instalaţii de etanol din porumb de mare capacitate, realizat pe baza proiectului firmei

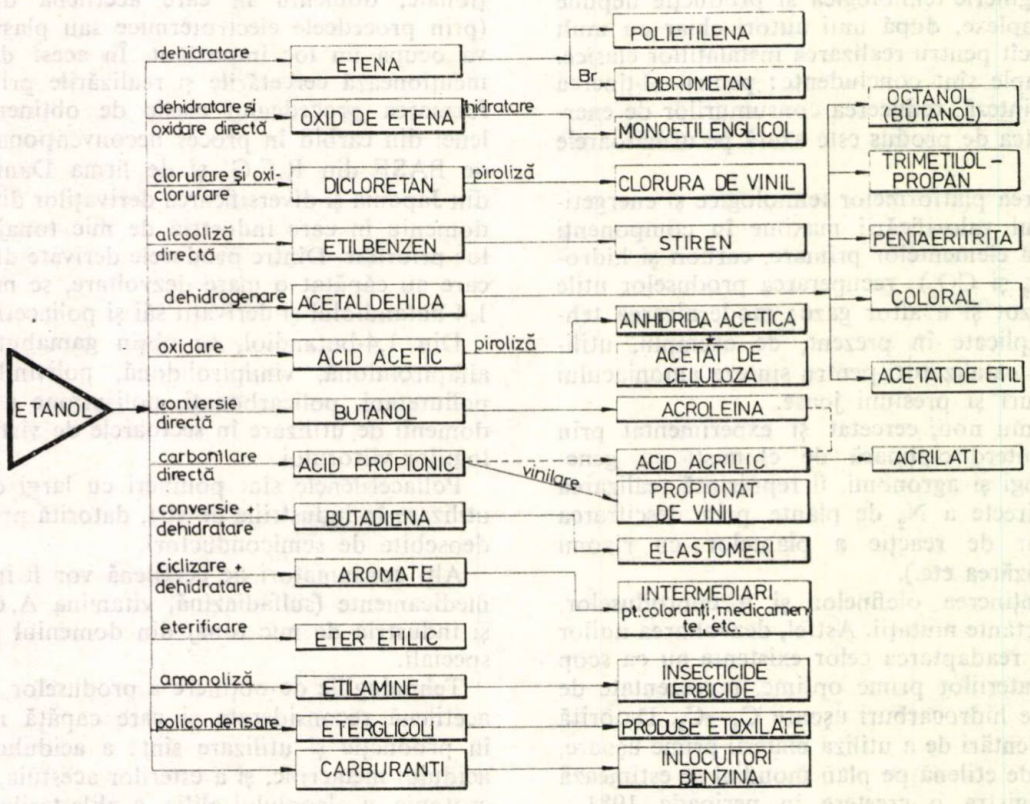


Fig. 1 - PRINCIPALELE PRODUSE DE BAZĂ CE SE OBŢIN DIN ETANOL

Lummus [26]. Alte domenii principale se referă la dezvoltarea culturilor şi a producţiilor de biomasă acvatică pentru obţinerea unor produse ca: medicamente, vitamine, alcaloizi, antibiotice, extrase complexe active, coloranţi naturali, uleiuri esterice, proteine pentru uz zootehnic sau uman, enzime şi altele; tehnologii moderne pentru valorificarea biomasei animale, domeniu în care chimizarea grăsimilor ocupă un loc important pentru industriile de detergenţi, produse cosmetice, elastomeri, materiale plastice, lacuri şi vopsele, biostimulatori etc.; procesele chimice de valorificare superioară a ligninei, pentru obţinerea fenolilor, aromatelor răşinilor termostabile, agenţilor de complexare, coagulanţilor, poliamestecurilor, fibrelor de carbon etc.

c) *Energetica electrochimică* este un domeniu în care cercetările şi experimentările se dezvoltă în următoarele direcţii principale: modernizarea surselor electrochimice convenţionale, prin elaborarea unor surse neconvenţionale; captarea energiei solare direct sau pe cale chimică; realizarea unor tehnologii neconvenţionale, pentru obţinerea hidrogenului prin electroliza apei, la o tensiune cît mai apropiată de cea teoretică de 1,23 V, sau a altor produse ultrapure necesare tehnologiilor viitorului şi cercetări cu implicaţii în biotehnologie.

Din soluţiile în studiu deosebit de importante, se menţionează realizarea acumulatoarelor cu zinc/clor, sodiu/sulf. Pe baza unor date comparative, în S.U.A. s-a relevat necesitatea şi oportunitatea utilizării autovehiculelor electrice în proporţie de circa 33% din totalul acestora, (în anul 2 000 se estimează că va ajunge la circa 18 mil. bucăţi [3]. Acest mod ar reprezenta una din direcţiile sigure de substituţie a carburanţilor naturali cu energii neconvenţionale disponibile.

d) *Fotochimia.* Această ramură este axată pe realizarea tehnologiilor antientropice pentru producţia de oxigen şi hidrogen prin procedee de fotoliză, fotocataliză şi fotoelectrochimice. O altă direcţie principală a dezvoltării acestei ramuri constă în realizarea unor procese chimice endoterme, prin captarea energiei solare. Faţă de conversia fotovoltaică, conversia fotopilei moleculare sau, în special, fotodescompunerea directă a apei în componentele sale, pune la dispoziţia consumatorilor energie stocată. Utilizarea radiaţiei solare, ca şi a radiaţiei lasser, deschide pe această cale noi perspective industriei chimice şi economiei mondiale în condiţii antientropice din surse inepuizabile (radiaţia solară, apa).

e) *Cercetarea şi producţia materialelor ultrapure* constituie domeniul cel mai reprezentativ al stimulării tehnologiilor de vîrf în chimie şi al produselor industriei chimice. Fără excepţie, electronica, microelectronica, telecomunicaţiile, tehnica de calcul, tehnica microprocesoarelor, a microundelor, conversia energiei solare şi multe altele au apărut şi există datorită descoperirilor calităţii materialelor ultrapure şi semiconductoare, polimerilor şi adezivilor speciali. În prezent, industria chimică produce sute şi chiar mii de asemenea produse, iar numărul acestora creşte vertiginos.

4. Concluzii

În perspectivă, marea tranziţie tehnologică şi energetică este apreciată ca un proces amplu şi complex, cu o singură direcţie sigură, bazată pe ştiinţă şi inginerie tehnologică. În scopul soluţionării marilor probleme ale proceselor de obţinere şi valorificare a resurselor, chimiei şi industriei chimice le revin următoarele sarcini principale: modernizarea tuturor tehnologiilor clasice; realizarea unor procedee noi, pentru valorificarea surselor regenerabile, domeniu în care procesele de biosinteză şi valorificarea biomasei reprezintă pivotul relansării spre o nouă treaptă a dezvoltării economiei; realizarea de procese tehnologice cu faze de prelucrare mai puţine şi realizabile la parametri mai puţin energointensivi; dezvoltarea noilor grupe de produse în cadrul producţiei de mic tonaj sau a chimicalelor fine, în special a produselor necesare industriilor viitorului, dintre care enumerăm doar produsele ultrapure, semiconductorii, biopolimerii materialele compozite, fibrele optice, tehnopolimerii, adezivii speciali etc., produse solicitate de dezvoltarea tehnicilor de vîrf.

Ştiinţa şi ingineria tehnologică chimică cu eforturi adaptate noii trepte de dezvoltare a civilizaţiei contemporane, printr-o colaborare multidisciplinară va conduce la o nouă treaptă de gîndire, în scopul relansării antientropice a dezvoltării economiei mondiale prin utilizarea resurselor abundente şi regenerabile.

Bibliografie

1. CEAUŞESCU, E., „Cercetări în chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1981.
2. FLORESCU, M., „Competiţia dintre materialele macromoleculare naturale şi sintetice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
3. FLORESCU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 2, 1983, p. 101.
4. DINU, G., Rev. Economică, nr. 28, 1984,
5. IONESCU, M., MOMANU, V., MATACHE, S. şi STANCU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 8, 1984, p. 723.
6. MOODY, J. D. şi HALBOUTHY, M. T., Al X-lea Congres Mondial al Petrolului, Bucureşti, 9—14 sept. 1979.
7. STOICA, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 10, 1979, p. 951.
8. ROŞU-HAMZESCU, I., „Criza energetică sau criza de tehnologie", Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1984.
9. COROBEA, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 5, 1980, p. 417.
10. COROBEA, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 9, 1980, p. 831.
11. * * * Chem. Tech., **10**, 1983.
12. STANCU, Z., IVĂNUŞ, G., COROBEA, M., COCIAŞU, C. A., ISBĂŞOIU, S., ANTON, I. şi BELIZARIE, E. Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 8, 1984, p. 677.
13. SUCIU, G. C., „Petrochimie, energie, petrol". Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
14. GEORGESCU-ROEGEN, M. „Legea entropiei şi procesul economic" Ed. Politică, Bucureşti, 1979.
15. SILAŞI, G., „Economia viitorului", Ed. Facla Timişoara, 1986.
16. BRYNE, D., Al X-lea Congres Mondial al Petrolului, Bucureşti, 9—14 sept. 1979.
17. * * * Hydroc. Proc. 1984, p. 27.
18. DĂNESCU, A., BUCURENOIU, S. şi PETRESCU, S., „Utilizarea energiei solare" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
19. VASILESCU, I., Tendinţe în consumul de energie pe plan mondial, în „Conjunctura economiei mondiale", Institutul de Economie Mondială, Bucureşti, 1985, p. 253.
20. SIMIONESCU, C. şi POPA, V. I. Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 2, 1982, p. 109.
21. * * * BIKI, nr. 59, 19 mai 1983, p. 6.
22. * * * ECN 1109/1983.
23. KUZNEŢOV, B. G., „Ştiinţa anului 2000" Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică Bucureşti, 1971.
24. COCIAŞU, C. A. şi COROBEA, M. Rev. Chim. (Bucureşi), **36**, nr. 2, 1985, p. 93.
25. COCIAŞU, C. A. şi COROBEA, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 5, 1978, p. 401.
26. * * * ECN 1110, 1983.

Intrat în redacţie: 17.VI.1985.

noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Diversificarea strategiilor de dezvoltare a firmelor producătoare de îngrășăminte chimice din S.U.A.

În raportul său anual, International Minerals & Chemical Corp. (IMC) stabilește ca obiective pentru activitatea viitoare a unităților producătoare de îngrășăminte chimice faptul că investițiile ce urmează a fi alocate în următorii ani să fie îndreptate către alte produse decît îngrășămintele chimice. Se urmărește să se asigure capitalul necesar redresării ulterioare a producției de îngrășăminte chimice.

Conjunctura prezentă nu este favorabilă obținerii și comercializării îngrășămintelor chimice în condițiile de fabricație ale S.U.A. și ale comercializării pe piața proprie și internațională; din acest motiv se urmărește diversificarea fabricației către alte tipuri de produse cu desfacere și profit sigur. În momentul în care conjunctura economică va face posibilă reactivarea instalațiilor de îngrășăminte chimice, instalațiile trebuie să poată produce în condiții calitative și economice competitive; fondurile financiare necesare conservării instalațiilor de îngrășăminte chimice și aducerii lor la zi (din punctul de vedere al nivelului tehnic și calitativ al produselor) trebuie asigurate prin noul profil de fabricație.

Elementul de bază a strategiei preconizate de IMC este acela al diversificării producției în domenii care nu sînt afectate de crizele ciclice de producție-consum, criză prin care trece în prezent și industria îngrășămintelor chimice. Propunerile făcute de IMC se referă la achiziționarea unor noi instalații, cum sînt:

— Firma Mallineckradt Div., achiziționată cu 675 mil. dolari și care produce medicamente, produse aromate și parfumuri sintetice, chimicale fine, produse cosmetice. În anul 1985, firma a obținut un beneficiu de 93,4 mil. dolari, la un volum de vînzări de 571 mil. dolari. Compania IMC a pierdut, în același an, 80 mil. dolari, la un volum de vînzări de 1,18 mrd. dolari;

— Firma Pitman Moore — o subsidiară a firmei Johnson & Johnson care fabrică produse farmaceutice, preparate biologice, produse chirurgicale și pentru diagnoză veterinară. Volumul anual al producției este de 45 mil. dolari la un beneficiu de 6,8%.

Împreună cu firma Synbiotics Corp., firma IMC dezvoltă o tehnologie de monoclonare a anticorpilor ce interesează creșterea animalelor. În același scop, IMC investește 100 mil. dolari pentru a dezvolta infrastructura de fabricație pentru a produce medicamente, de uz veterinar.

Un alt producător mare de îngrășăminte chimice din S.U.A. este firma Grace, care urmărește, ca strategie, reducerea dependenței față de conjunctura ciclică a pieței. Astfel, cheltuind 55,9 mil. dolari pentru activitatea de cercetare—dezvoltare (C+D) în anul 1981, firma a realizat 45% din totalul producției în domenii noi de activitate; în anul 1985, cheltuielile pentru activitatea de C+D au crescut la 92 mil. dolari, din care 52% au fost dirijate pentru domenii noi de activitate productivă.

Dintre aceste activități noi, se menționează colaborarea cu firma Agracetus pentru dezvoltarea producției și a comercializării biotehnologiilor și a produselor acestora destinate agriculturii și zootehniei.

Firma Grace dă multă atenție întreprinderilor de mici dimensiuni, dar cu produse foarte specializate. În acest scop a achiziționat firma Chomerics, care produce dispozitive magnetice de interfață și de asemenea, firma Amicon ce are în profilul de producție materiale filtrante.

Se adaugă la achiziții, firma Emerson & Cuming pentru materiale dielectrice, firma Diamonite care fabrică materiale ceramice pentru componente inginerești, firma Metaaramics, ce are în profilul de producție ceramică pentru industria semiconductorilor.

În anul 1985, firma W. R. Grace a pierdut la produsele destinate agriculturii 15,9 mil. dolari, la un volum de vînzări de 614 mil. dolari (din totalul de 5 193 mil. dolari al întregii activități a firmei).

Firma First Mississippi Corp. și-a întocmit un „program de supraviețuire" prin care își propune „salvarea" producției de îngrășăminte chimice prin reducerea consumurilor energetice și reducerea și a altor costuri de fabricație.

Complementar acestor eforturi, firma și-a concentrat eforturile către dezvoltarea și comercializarea tehnologiilor pentru acele produse care nu sînt influențate de conjuncturi economice ciclice.

Printre achizițiile de noi firme, cu scopul diversificării profilului de producție se enumeră: firma Imperial Technology Inc. care produce echipamente periferice pentru computere, firma Quality Chemicals Inc. — produse de chimie fină pentru electronică, farmaceutice și tehnopolimeri, firma Steel Casting Engineering Ltd. — ce posedă tehnologie pentru turnarea continuă a oțelului și firma Plasma Energy Corp., pentru tehnologii de confecții metalice și procese chimice ce se petrec în plasmă în arc electric.

Firma First Mississippi Corp. consideră că investițiile făcute în domeniul dezvoltării și comercializării de tehnologii (prioritar față de dezvoltarea produselor) prezintă următoarele avantaje:

— comercializarea tehnologiilor este, în mică măsură, influențată de conjunctura pieței;

— presiunea scăzută a concurenței pe piață;

— stabilitatea forței de muncă la nivelul firmei.

Fertilizer International, nr. 240, 4 dec., 1986, p. 10.

G.M.

Situația îngrășămintelor chimice în Pakistan

În perioada 1984/1985—1985/1986, consumul de îngrășăminte chimice al Pakistanului a crescut cu 20%, în ciuda reducerii subsidiilor guvernamentale efectuate la mijlocul anului 1985. Anul trecut, consumul de uree a atins volumul de 1,7 mil. t, comparativ cu 1,4 mil. t în anul 1984/1985; în aceeași perioadă, cererea pentru CAN a crescut cu 21% și 32% pentru DAP.

În ultimii 2 ani, Pakistanul a devenit un exportator net de uree și un importator însemnat de DAP, NPK și sulfat de potasiu (tabelul 1).

Tabelul 1

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ÎN PAKISTAN ÎN 1984—1985, mii t

Sortimentul	1985/1986	1984/1985
Uree	1822,5	1812,7
CAN	394,2	405
Sulfat de amoniu	101,7	65
SSP	105,7	104
NP	549,1	304,5

Exporturile de uree (tabelul 2) au scăzut în 1985/1986 faţă de 1984/1985, cînd peste 450 mii t au fost expediate în afara ţării, dar au adus suficientă valută pentru a compensa importul sortimentelor DAP şi altele (tabelul 3).

Tabelul 2

EXPORTUL DE UREE AL PAKISTANULUI ÎN 1985/1986

Ţara	Cantitate, t
Bangladesh	166 423
Iran	94 501
R. P. Chineză	41 885
Sri Lanka	38 481
Filipine	28 075
Tanzania	40 000
Total	373 365

Tabelul 3

IMPORTUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE AL PAKISTANULUI ÎN 1985/1986

Produsul	Import, t
DAP	323 414
NPK	58 321
SOP	56 723
NP	4 193

Cea mai importantă piaţă pentru exportul de uree al Pakistanului a fost Bangladeshul, urmată de Iran şi R. P. Chineză. Importul de DAP a scăzut în 1985/1986 cu 30% faţă de 446 mii t cît s-a achiziţionat în perioada 1984/1985, dar atingînd, totuşi, volumul de 320 mii t.
Consumul intern creşte uşor, după cum se poate vedea din datele din tabelul 4.

Tabelul 4

CONSUMUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE AL PAKISTANULUI, mii t

Sortimentul	1985/1986	1984/1985
Uree	1 728	1 433
CAN	506	419
Sulfat de amoniu	93	71
DAP	495	375
NP	381	366
NPK	45	13
TSP	15	35
SSP	115	106
SOP	48	44
Total	3 426	2 362

Pakistanul este o ţară cu un volum mare al importului şi o mare variaţie sortimentală a îngrăşămintelor chimice utilizate.

Fertilizer International, nr. 241, dec. 1986, p. 10.

G.M.

Perspectivele industriei europene de îngrăşăminte chimice

La primul Forum Internaţional de Îngrăşăminte Chimice ţinut la Londra, în anul 1986, reprezentantul firmei BASF din R. F. Germania, a prezentat un raport privitor la perspectivele industriei de îngrăşăminte chimice din Europa Occidentală.
În această zonă a Europei, piaţa consumă îngrăşăminte chimice în următoarea structură: 10,2 mil. t azotoase (ca N), 5,0 mil. t fosfatice (ca P_2O_5) şi 5,4 mil. t potasice (ca K_2O). Volumul şi structura acestora sînt asemănătoare cu cele de pe piaţa S.U.A. de îngrăşăminte chimice. Caracteristicile climatului vest-european au impus ca principalul sortiment să fie azotatul de amoniu, această substanţă nutritivă convenind cel mai bine solului zonal.
Aproximativ 80% din substanţa nutritivă activă utilizată în Europa Occidentală să găseşte sub formă de azot (azotat de amoniu, CAN etc.). Consumul mondial de îngrăşăminte chimice înregistrat în anul 1985/1986 a fost de 129 mil. t s.a. (70 mil. t N, 33 mil. t P_2O_5 şi 26 mil. t K_2O), un volum stagnant faţă de anul anterior. Pentru anul 2000, se prognozează un consum mondial de 190 mil. t s.a., din care 100 mil. t ca N, 50 mil. t ca P_2O_5 şi 40 mil. t ca K_2O consumul crescînd cu o rată medie anuală de 3%.
Prognozele privind producţia şi consumul de îngrăşăminte al S.U.A. şi al Europei Occidentale prezintă o stagnare a volumului îngrăşămintelor chimice, stagnare explicată astfel:
— vor creşte în aceste zone cantităţile de îngrăşăminte organice ce se vor aplica în agricultură;
— politicile guvernamentale ale ţărilor din C.E.E. de a limita producţia agricolă vor duce, în mod evident, la scăderea cererii pentru produse fertilizante;
— restricţiile de natură ecologică, taxele impuse pe utilizarea îngrăşămintelor chimice vor face ca acestea să devină mai eficiente, sau să fie mai puţin utilizate.
Din aceste motive, investiţiile în cele două zone vor fi dirijate spre modernizarea sau înlocuirea capacităţilor de fabricaţie existente şi nu spre mărirea volumului producţiei. In ţările în curs de dezvoltare, în aceeaşi perioadă, se apreciază o creştere a capacităţii de producţie cu 80% a azotatului de amoniu şi a ureei.
În ceea ce priveşte exportul de îngrăşăminte chimice din Europa Occidentală către ţările în curs de dezvoltare, vor fi favorizate sorturile de tipul compoundurilor care sînt esenţiale pentru echilibrarea balanţei de substanţe nutritive cerute de agricultura acestor ţări. Capătă importanţă în viitor sortul sulfat de amoniu care aduce solului doi componenţi nutritivi: sulful şi azotul, sulful începînd să devină deficitar în solul ţărilor din Europa Occidentală. Ureea va fi concurată de azotatul de amoniu, care se arată mai adecvat condiţiilor pedoclimatice din zonă.
Competitivitatea ţărilor din Europa Occidentală în domeniul fabricaţiei îngrăşămintelor chimice va depinde, în mod hotărîtor, de următorii factori:
— amplasarea instalaţiilor de fabricaţie în apropierea consumatorilor principali;
— nivelul consumului tehnologic de energie şi nivelul tehnologiilor;
— obţinerea produselor la parametri calitativi superiori şi cu compoziţie adaptată solului;
— o logistică eficientă a distribuţiei;
— service în domeniul tehnic, al aplicării şi al cercetării.
Se crede că, în viitor, îngrăşămintele chimice de tipul azotatului de amoniu, CAN şi cele complexe granulate vor domina piaţa. Îmbunătăţirea calităţii sorturilor de NPK va reduce costurile de depozitare, distribuire şi aplicare. Amestecarea în vrac nu constituie o alternativă pe termen lung, la NPK granulate, omogene calitativ.
În Europa Occidentală s-a creat o piaţă, în timp de zeci de ani, specifică nevoilor locale şi caracterizată printr-un nivel înalt al tehnologiilor, produselor şi serviciilor pe fundalul unei structuri agroeconomică stabilă. Menţinerea acestei pieţe şi îmbunătăţirea continuă a calităţii produselor vor fi principalele sarcini ale fabricanţilor de îngrăşăminte chimice din Europa Occidentală.

Fertilizer International, nr. 241, dec. 1986, p. 14.

G.M.

Creșterea producției de îngrășăminte chimice în India

În ciuda investițiilor masive făcute pentru dezvoltarea capacităților proprii de producție, India nu a reușit să-și acopere necesarul de îngrășăminte chimice din resurse interne, trebuind să apeleze la import.
Un proiect de importanță majoră pentru politica Indiei de asigurare cu îngrășăminte chimice a agriculturii o reprezintă seria de platforme industriale ce s-au realizat sau urmează a se realiza de-a lungul conductei magistrale de gaz natural, conductă ce are lungimea de 1 800 km și traversează India de la Hazira pînă la Jagdishpur și care este cunoscută sub denumirea de HBJ (Hazira-Bijalpur-Jagdishpur).
De-alungul acestei conducte vor fi realizate 10 complexe de îngrășăminte chimice, fiecare avînd o capacitate de 1 350 t/zi NH_3 și 2 200 t/zi uree. Pînă în prezent, 4 dintre complexele proiectate au fost construite: 2 la Hazira și 2 la Thal Vaishet.
Complexul de la Thal Vaishet cuprinde 2 instalații de fabricat NH_3, fiecare cu capacitate de 1 350 t/zi amoniac și 3 instalații de uree cu capacitate unitară de 1 500 t/zi; instalațiile au devenit operative în luna aprilie 1985, fiind exploatate de către firmele Rashtriya Chemical și Fertilizers Ltd. În luna decembrie 1985, a fost contractată și realizarea celei de-a doua platforme industriale situată la Hazira: aceasta cuprinde 2 instalații de cîte 1 350 t/zi NH_3 și 4 instalații de uree de cîte 1 100 t/zi toate instalațiile vor fi exploatate de către firma Kriobak Bharati Cooperative Ltd.Complexul va asigura aproximativ 1/4 din necesarul anual de uree al Indiei (circa 1,5 mil. t/an) și este, în același timp, și cea mai mare instalație aparținînd sectorului cooperatist.
Complexul de la Thal Vaishet a intrat în funcțiune în același an ca și cel de la Hazira, adică în 1985/1986; în primul său an de funcționare, a realizat 72% din capacitatea de fabricație planificată, apreciindu-se că, în viitor, instalațiile de pe ambele platforme vor ajunge să lucreze la capacitatea proiectată și în condiții de întreținere, normale.
Următoarele platforme care vor fi realizate sînt situate în localitățile Vijaipur, Aonla și Jagdishpur și se găsesc în stadii diferite de realizare; o altă platformă, cea de la Sawai Modhopur se așteaptă a fi contractată în curînd ultimele 2, cele de la Bobrala și Shahjanpur, se găsesc în stadii preliminare de implementare (tabelul 5).

Tabelul 5

COMPLEXELE DE PRODUCERE A AMONIACULUI ȘI UREEI DIN INDIA

Amplasament	Operarea instalațiilor	Punere în funcțiune
Thal Vaishet	Rashtriya Chemical & Fertilizers Ltd.	aprilie 1985
Hazira	Kribhco	decembrie 1985
Vijaipur	National Fertilizers Ltd.	iunie 1987
Aonla	IFFCO	decembrie 1987
Jagdishpur	Indo-Gulf Fertilizers and Chemicals Corporation	iunie 1988
Sawai Modhopur	Aravali. Fertilizers	1990
Shahjanpur	Apeejay Fertilizers	1990
Bobrala	Data Chemicals Ltd.	1990

Complexul de la Vijaipur. Principalele instalații ca cele de forjă, de granulare a ureei, de sinteză și de recuperare a amoniacului sînt aproape terminate de construit. În luna martie 1987, complexul a fost planificat să primească gaz natural din conducta magistrală. Complexul de la Vijaipur aparține companiei National Fertilizers Ltd. și cuprinde o instalație de producerea a 1 350 t/zi amoniac și 2 200 t/zi uree. Contractul pentru realizarea instalației de amoniac a fost încredințat firmei Haldor Topsoe la începutul anului 1984 și firmei Snamprogetti pentru instalația de uree, în luna mai, în același an.
Complexul de la Aonla. Acesta aparține firmei IFFCO (Indian Farmers Fertilizer Cooperative) și s-a prevăzut ca lucrările de construcții să fie terminate la începutul anului 1987, iar pînă în luna septembrie, același an, să se termine și montajul instalațiilor de amoniac, o lună mai tîrziu urmînd să se încheie și montajul instalației de uree.
Materia primă necesară acestui complex va fi aprovizionată în lunile august/septembrie prin conducta magistrală de gaze naturale HBJ. Există însă și posibilitatea (ca și la Vijaipur, de altfel) ca centrala de forță să poată fi alimentată și cu fracțiuni petroliere de tipul motorinei, naftei, pentru a se putea devansa punerea în funcțiune a complexului industrial față de operarea, în condiții normale, a conductei de gaze naturale.
Complexul de la Sawai Madhopur. Construcția acestui complex este planificată să înceapă în cea de-a doua jumătate a anului 1987, urmînd a fi încheiată peste 36 de luni, principalul contractant fiind firma Snamprogetti; operarea instalațiilor o asigură firma indiană Arvali Fertilizers.
Complexul de la Jagdishpur. Instalațiile ce constituie acest complex se găsesc în stadiu de construcție, instalația de amoniac urmînd să fie pusă în funcțiune în luna iunie 1988; gazul natural aprovizionîndu-se în ianuarie 1988 — drept combustibil și în iunie 1988 ca materie primă. Proiectele sînt similare cu cele de pe platformele prezentate anterior. Complexul va fi exploatat de firma Indo-Gulf Fertilizers și Chemical Corporation, în colaborare cu Gulf Consolidated Services din Bahrain și cu Pradesh Industrial Investment Corporation din statul Uttar Pradesh, care contribuie cu 11% la valoarea proiectului; cu 40% contribuie Gulf Consolidated, restul aparține acționarilor particulari.
Complexul de la Bobrala și cel de la Shahjanpur. Ultimele două proiecte nu sînt încă bine conturate, guvernul intenționînd să încurajeze o participare mai activă a firmelor naționale la realizarea acestor două complexe.

Fertilizer International, nr. 243, ian. 1987, p. 8.

G.M.

Instalație pentru producerea polietilenei liniare în R. P. Ungară

La Combinatul chimic „Tiszai Vegy Kombinat" din localitatea Leninvaros a început să funcționeze o instalație de sinteză a polietilenei de tip LLDPE, construită la o capacitate de producție de 140 mii t/an. În anul 1986, această instalație a produs deja o cantitate de 30 mii t; jumătate din producția obținută a fost destinată exportului.
Instalația a fost realizată de firmele japoneze Japan Steel Works și C. Ithon & Co Ltd., folosind procedeul firmei americane Phillips Petroleum Co.
Conform programului de fabricație, se prevede ca 30% din producția anuală să fie destinată exportului.

Chemische Industrie, nr. 1, 1987, p. 48.

G.M.

Benzină fără aditivi cu conținut de plumb

Firma Krupp Koppers GmbH, din Essen — R. F. Germania a construit în localitatea Vohburg — beneficiar fiind firma Deutsche BP AG — o instalație de obținere a benzinei cu cifră octanică ridicată.
Instalația are capacitatea de 350 mii t/an, benzină fără aditivi pe bază de plumb. Materia primă o formează fracțiunea ușoară provenită de la instalațiile de cracare a benzinei, fracțiunea tip C_4' (butilene) și metanolul. Se obține, în final, un amestec de componenți de tipul C_4—C_7 izoalchene, prin reacție catalitică în fază lichidă.
Benzina astfel obținută poate fi folosită în transport, fără a fi aditivată cu compuși pe bază de plumb.

Chemische Industrie, nr. 1, 1987, p. 49.

G.M.

Instalație de amoniac în Suez

Firma italiană Technipetrol, a obținut contractul în valoare de 37 mil. dolari pentru a construi o instalație de sinteză a amoniacului cu capacitatea de producție de 109 mii t/an N, în Egipt, în localitatea Suez.
Contractul se referă la livrarea de inginerie, echipament și asistență tehnică în timpul construcției. Instalațiile vor fi construite de firme locale care vor asigura punerea în funcțiune în anul 1989. Noua capacitatea de fabricație înlocuiește o instalație mai veche, care aparține firmei El Nasr d'Engrais et d'Industries chimiques (Semadco cu capacitatea de 81 mii t/an N și care a fost pusă în funcțiune în anul 1951.
Fertilizer International, nr. 243, ian. 1987, p. 4.

G.M.

Evoluția prețului îngrășămintelor chimice în R.P. Ungară și R. S. F. Iugoslavia

Cele două țări au stabilit măsuri comune pentru stimularea producției și consumului de îngrășăminte chimice în R.P. Ungară și R.S.F. Iugoslavia, începînd cu anul 1987. Cu acest prilej (ședința comună a avut loc în luna noiembrie 1986 în localitatea Sabac) au fost trecute în evidență punctele de vedere ale producătorilor și ale consumatorilor de îngrășăminte chimice din cele două țari.
Astfel, producătorii doresc reducerea prețului energiei electrice și a gazului metan cu pînă la 30% față de prețul actual, facilități de creditare și compensații de la buget pentru fluctuațiile de preț de pe piața mondială.
Se intenționează să se aplice prețuri de sezon pentru îngrășămintele, chimice pentru a stimula cumpărarea acestei substanțe fertilizante și în sezonul rece, asigurîndu-se astfel funcționarea normală a instalațiilor de produs îngrășăminte chimice și normalizarea fluxului de încasări ale unităților productive. Evident, în acest fel se reduc și costurile de depozitare la furnizor a produselor.
Din partea guvernului iugoslav, un total de 80 mrd. dinari (circa 175 mil. dolari) vor fi alocați ca subsidii de preț către furnizorii de îngrășăminte chimice, de pesticide și de semințe selecționate. Subsidiile vor fi plătite ca o rată de 30% din prețul îngrășămintelor chimice: guvernul federal va contribui cu 26,7 mrd. dinari (58 mil. dolari), restul fiind acoperit de autoritățile republicane și provinciale.
În anul 1986, guvernul R.S.F. Iugoslavia a plătit subsidii în valoare de 40 mrd. dinari (87 mil. dolari) furnizorilor de îngrășăminte chimice.
În R.P. Ungară, s-a hotărît, de asemenea, introducerea subsidiilor pentru îngrășămintele chimice. Începînd cu data de 1 ianuarie 1987, producția va fi subsidiată cu pînă la 8% din valoare. Scopul subsidiilor din R.P. Ungară este acela de a opri declinul actual al conținutului în elemente nutritive ale solului, conținut ce se reduce din cauza necorelării producției agricole cu cantitatea de îngrășăminte chimice aplicate solului.
În scopul măririi eficienței economice totale a utilizării și fabricării îngrășămintelor chimice, guvernul R. P. Ungare urmărește creșterea volumului producției de îngrășăminte lichide. Două instalații pentru fabricarea acestora, de tip NPK au fost puse în funcțiune în anul 1986. La una din acestea, instalație realizată de firma Ferguson Industries din Dallas—S.U.A., capacitatea de producție este de 110 t/h NPK tip suspensie și 41 t/h tipul 10-30-0 și 33 t/h îngrășăminte lichide cu concentrații de 30% de tip azotos.
Fertilizer International, nr. 242, ian. 1987, p. 14.

G.M.

Reducerea pierderilor de îngrășăminte azotoase în Danemarca

O comisie de experți din Danemarca, ce are ca sarcină să examineze căile de reducere a pierderilor de nitrați în sol a ajuns la înțelegerea necesară spre a prezenta propunerile ce interesează atît fermierii cît și Ministerul Mediului Înconjurător. Acest minister a cerut să se reducă consumul de îngrășăminte chimice azotoase cu circa 30%, pentru a proteja mediul.
Comisia a fost înființată ca urmare a hotărîrii parlamentului danez care cere guvernului să prezinte măsuri de reducere cu 50% a pierderilor de îngrășăminte azotoase și fosfatice, pierderi care se regăsesc în apele din țară.
Grupul de experți include reprezentanți ai Uniunii Fermierilor, ai stațiunilor experimentale și ai Ministerului Mediului Înconjurător. Comisia și-a terminat lucrările la mijlocul lunii decembrie 1986, iar raportul acesteia va fi înaintat în prima parte a anului 1987, guvernului pentru luarea deciziilor necesare reducerii pierderilor de substanță activă în sol.
Comisia apreciază că aproximativ 260 mii t N se pierd în apele din Danemarca în fiecare an; din această cantitate, 200 mii t provine din sfera agriculturii (în medie 70 kg/ha) și 60 mii de silozurile și haldele de îngrășăminte organice.
Există o înțelegere unanimă asupra necesității și posibilității reducerii pierderilor de azot din depozitele de îngrășăminte naturale organice, într-un termen scurt de rezolvare. Nu există, însă, un acord între toți membrii comisiei asupra cantității de îngrășăminte chimice ce se admit a fi pierdute din sfera agriculturii.
Fermierii acceptă o reducere a pierderilor cu numai 50 mii t/an pentru început, pierderi care vor fi diminuate mai tîrziu, la 150 mii t/an; se scontează pe o manipulare mai îngrijită a îngrășămintelor chimice, o planificare și o schemă de aplicare mai eficace, culturi mai potrivite minimizării consumului de îngrășăminte chimice etc.
Uniunea Fermierilor nu acceptă să fie redus direct consumul de îngrășăminte chimice, ci solicită măsuri de perfecționare a utilizării-vehiculării acestora.
Extinderea și utilizarea mai corectă a îngrășămintelor naturale organice reduce, evident, necesarul de îngrășăminte chimice azotoase al agriculturii cu 15—20% în următorii ani. Reducerea este prea mică față de cererea Ministerului Mediului Înconjurător de a se reduce cu 300 mii t consumul anual. Uniunea Fermierilor susține că nivelul recomandat pentru utilizarea îngrășămintelor chimice este de 20—30% kg/h mai scăzut decît doza optimă pentru producția agricolă. Cantitatea totală de îngrășăminte chimice azotoase folosită în Danemarca a fost în anul 1985/1986 de 382 000 t.
Fertilizer International, nr. 243, ian. 1987, p. 2.

G.M.

tehnico-științifice

Experiența firmei PDIL în domeniul catalizatorilor pentru îngrășăminte chimice

Firma Projects & Development India Ltd. (PDIL) efectuează cercetări în domeniul catalizatorilor pentru industria îngrășămintelor chimice încă din anul 1955 cînd a fost comercializat pentru prima dată primul catalizator, de înaltă temperatură. De atunci, firma PDIL a elaborat 6 din cei 8 catalizatori necesari funcționării unei instalații de amoniac. În prezent, sînt produși, în mod curent, catalizatori:

— pentru reformarea gazului în reformerul primar;
— pentru reformarea gazului în reformerul secundar;
— pentru faza de înaltă temperatură;
— pentru faza de joasă temperatură;
— pentru faza de metalizare;
— pentru faza de desulfurare (ZnO).

Catalizatorul pentru sinteza NH_3 și catalizatorul pe bază de Co-Mo pentru desulfurare) se înregistrează progrese ceea

ce privește asimilarea lor în fabricație. În ultimii 20 de ani, catalizatorii produși de firma PDIL au fost utilizați în mai mult de 20 de instalații de amoniac din India și din alte țări. În continuare, se prezintă preocupările și realizările firmei PDIL pe tipuri de catalizatori:

Catalizatorul pentru reformarea cu abur a hidrocarburilor. Catalizatorii pentru reformerele primar și secundar ale gazului natural au fost elaborați cu circa 20 de ani în urmă, fiind comercializați cu succes din anul 1968. Așa cum se poate observa din datele tabelului 1, performanțele tipice ale reformării primare a gazului natural se referă la un raport abur: carbon situat sub valoarea 2,5 și la un debit de alimentare de 1 200 Nm^3/m^3 catalizator și oră, pentru o perioadă de funcționare de 36 de luni, fără probleme de depunere a carbonului și de reducere a eficienței conversiei. Catalizatorul a fost formulat ținîndu-se seama de interacțiunea dintre catalizator și părțile metalice ale aparaturii de reacție, urmărindu-se menținerea unei suprafețe neafectate (stabilă calitativ) a nichelului din sistem, condiție pentru constanța activității catalizatorului la parametrii înalți de lucru.

Activitatea ridicată a catalizatorului este asigurată printr-un grad ridicat de dispersie a nichelului în mediul de transport, în timp ce gradul ridicat de selectivitate se realizează prin doparea catalizatorului cu oxizi metalici alcalinopămîntoși.

Catalizatorul pentru reformarea secundară. Acesta a fost elaborat în anii 360; este apreciat pentru activitatea lui ridicată, stabilitate (tabelul 2) și rezistență mecanică (tabelul 3). Deoarece mediul de transport (carrier) este alumina înalt purificată, practic lipsită de impurități, catalizatorul a putut fi făcut să aibă rezistență mare la șocuri termice și la sinterizare.

Stabilitatea mecanică înaltă a catalizatorului se datorează dirijării legăturilor chimice tipice cementurilor adaptate la cazul aluminei. Catalizatorul de acest tip este în serviciu comercial în mai mult de 11 instalații din India și din alte țări, și va fi folosit și în viitor într-o instalație de mari dimensiuni de reformare a gazului metan. În toate instalațiile unde este folosit, funcționează la punctul de conversie la echilibru, caracterizîndu-se prin perioadă lungă de funcționare, fără deteriorări mecanice.

Catalizatorii de conversie. Ambii catalizatori (shift catalyst), pentru conversie la temperatură înaltă și joasă, și-au dovedit eficacitatea într-un număr de instalații industriale. Catalizatorul folosit în faza de temperatură înaltă (HT) este utilizat în 21 de instalații industriale, de cînd a fost introdus în practică, în anul 1954.

Acest catalizator a fost utilizat în prezența gazului de alimentare care conține de la 10% CO (instalațiile de reformare a gazului natural), pînă la 56% CO (instalațiile de prelucrare a cărbunelui). Catalizatorul s-a dovedit a fi foarte eficient, mai ales cînd gazul conține un procent

Tabelul 1

PROPRIETĂȚI TIPICE ALE CATALIZATORILOR FIRMEI PDIL PENTRU REFORMAREA PRIMARĂ

	Varianta de capacitate de reacție		
Capacitatea instalației de NH_3, t/zi	600	300	1350
Numărul țevilor din reformer	200	132	288
Diametrul interior al țevilor, mm	98	100	117,7
Volumul catalizatorului (per șarjă), m^3	18,3	7	35,6
Compoziția hidrocarburii alimentate, %vol.:			
CH_4	81,5	89,9	81,74
C_2H_6	7	2,4	10,25
C_3H_8	5,5	0,8	4,04
C_4H_{10}	4,5	0,6	1,06
C_5H_{12}	—	0,4	0,1
CO_2	1,5	0,2	2,66
N_2	—	5,7	—
Presiunea din interiorul reformerului, daN/cm²	35	26	33,5/30
Raportul molar abur/carbon; proiect/realizat	3,6/3,55	3,3/3,3	3,3/3,8
Temperatura reformerului, proiect/realizat, °C	447 / 450	465 / 420	505 / 519
Temperatura peretelui țevii din reformer, °C	870	870	—
Durata de serviciu, luni	34	36	...
Flux de căldură mediu, kcal/m²/h	51 000	69 500	70 500

Tabelul 2

PERFORMANȚELE CATALIZATORULUI TIP PDIL DESTINAT REFORMĂRII SECUND ARE (CDR-66 B)

	Capacitatea instalației (variantă)					
Capacitatea instalației de NH_3, t/zi	600	300	100	600	600	450
Volumul de catalizator per șarjă, m^3	15,5	6,8	3,4	18	16	13,2
Dimensiunile catalizatorului mm	16×6×16	...	12×24	12×24	12×24	16×6×16
Forma catalizatorului	inel	inel	tije	tije	inel	inel
Presiunea interioară, daN/cm²	31,5	23,8	16,8	24	25,7	21,2,
Temperatura exterioară a țevii, °C	960	940	870	910	930	920
Concentrația metanului, % vol. în:						
— interior	10	8,5	7	8	8	9.2
— exterior	0,25	0,21	0,3	0,2	0,23	0,3
Durata de serviciu, luni a:						
— primei șarje	50	62	48	69	—	—
— șarjei curente	35	—	27	26	56	16

Tabelul 3

STABILITATEA MECANICĂ A CATALIZATORILOR DE TIP PDIL DESTINAȚI REFORMERULUI SECUNDAR (cod CDB 66 B)

	Catalizator cod CDB 66 B	Catalizator de referință
Dimensiunile catalizatorului, mm	16×16×6	18×18×8
Forma catalizatorului	inel Rasching	inel Rasching
Condiții de funcționare:		
— presiune, daN/cm²	32	24
— temperatură (interior, exterior)	780/970 °C	760/950 °C
Durata de serviciu, luni	56	36
Rezistența mecanică, kg:		
— catalizator proaspăt	46	60
— catalizator de serie	41	20

mare de CO. S-a arătat superior altor catalizatori în cazul în care gazul conţine hidrogen sulfurat.

Catalizatorul de temperatură joasă (LT) a fost folosit în instalaţiile de sinteză a amoniacului din India din anul 1965, fiind în prezent întrebuinţat în 6 instalaţii din ţară; tabelul 4 prezintă unele caracteristici ale acestui catalizator. Urmează dotarea unei instalaţii de amoniac din India cu capacitatea de 1 350 t/zi cu acest tip de catalizator (LT).

În instalaţiile de sinteză a amoniacului din localităţile Barauni şi Namrup ale firmei Hindustan Fertilizer Corp., catalizatorul LT a fost în serviciu mai mult de 3 ani, cu o pierdere de masă (slip) în această perioadă de 0,2% faţă de 0,3% cît a fost prevăzut în proiect. La instalaţia de amoniac amplasată în localitatea Kota, aparţinînd firmei SFC, catalizatorul a fost utilizat în instalaţie mai mult de 15 luni, la un conţinut rezidual de CO sub valoarea de proiect de 0,33% şi la o încărcare a instalaţiei de 95%.

Catalizatorul de metanare. Acesta a fost verificat în exploatare, dovedindu-se a fi foarte activ şi stabil; a fost exportat şi în Bulgaria, din 1970. La instalaţiile de la Namrup şi Barauni, a fost introdus ca primă încărcare, funcţionînd timp de 8 ani; chiar în ultimul an de operare, nu s-au semnalat creşteri ale conţinutului de monoxid şi bioxid de carbon rezidual. Profilul temperaturii a fost neschimbat, indicînd o activitate constantă a catalizatorului pe întreaga perioadă de operare; presiunea a rămas, de asemenea, constantă. Termostabilitatea constituie o altă caracteristică superioară a acestui tip de catalizator: el a fost expus la o temperatură de peste 600°C, timp de 24 h, în timpul primului an de operare la instalaţia de la Namrup: în prezent, se găseşte în cel deal 9-lea an de funcţionare. Monoxidul de carbon se situează sub concentraţia de 5 p.p.m.

Catalizatorul de sinteză a amoniacului. Acesta este unul dintre catalizatorii principali în sinteza amoniacului. Din punctul de vedere al compoziţiei, el este o formă redusă a unui material de tip magnetitic (95%) cu promotori de tip alumină, calciu şi potasiu.

Firma PDIL lucrează la dezvoltarea unui asemenea catalizator de mai mulţi ani. O şarjă experimentală de aproximativ 7 t a dovedit că are activitatea catalitică similară celor de referinţă, de pe piaţă mondială.

Nitrogen, nr. 164, nov.-dec., 1986, p. 15.

G.M.

Procedeul WWT Chevron de recuperare a hidrogenului sulfurat din efluenţii de proces

Creşterea cantităţii de materii prime mai sărace în substanţă activă şi a materialelor recirculate în industrie este legată de creşterea cantităţilor de substanţe poluante rezultate din proces. În instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului, de exemplu, apele de proces sînt de multe ori contaminate cu compuşi de sulf şi azot, ce apar sub forma uzuală de H_2S şi HN_3. Este obligatorie tratarea acestor efluenţi înaintea descărcării în exteriorul instalaţiilor industriale.

Tabelul 4

PERFORMANŢELE CATALIZATORULUI DE CONVERSIE DE TEMPERATURĂ JOASĂ (LT), cod CD-LT-21A

Vîrsta catalizatorului, luna	Tip A (a treia şarjă)		Tip I (prima şarjă)		Tip K (prima şarjă)	
	Încărcare, %	CO, rezidual, %	Încărcare, %	CO rezidual, %	Încărcare, %	CO rezidual, %
1	74	0,10	80	0,19	107	0,23
6	89	0,10	94	0,19	99	0,27
12	101	0,10	94	0,15	97	0,28
15	—	—	87	0,26	—	—
20	98	0,16	încă în serviciu		90	0,30
36	87	0,13	încă în serviciu		...	...
42	92	0,16	încă în serviciu		...	...

Striparea cu abur, (procedeul SWS). Este procedeul cel mai folosit pentru purificarea apelor reziduale. Această operaţie se desfăşoară într-o coloană cu 20—25 de talere, în care apa poluată circulă în contracurent cu abur; H_2S şi HN_3 se îndepărtează pe la partea superioară a coloanei. Dacă există disponibil abur supraîncălzit, se poate recurge la un fierbător, montat la partea superioară a coloanei, reducîndu-se, în bilanţul total, cantitatea de energie utilizată în proces.

Amestecul de gaze $H_2S + NH_3$ poate fi, în continuare, condensat şi folosit ca reflux, sau poate fi incinerat direct, soluţie ce nu mai este permisă din motive de poluare a mediului. O altă soluţie o constituie trecerea amestecului $H_2S + NH_3$ într-o instalaţie Claus-modificată; se poate ajunge, la acest mod, la o concentraţie de 99,5—99,9% H_2S recuperat. Apa de la baza coloanei de stripare are concentraţia de 0—5 p.p.m. H_2S şi 10—30 p.p.m. NH_3.

Striparea în două trepte. Dacă se concepe un proces de stripare în două trepte (în două coloane), prima poate fi prevăzută pentru separarea H_2S, iar cea de-a doua, pentru separarea NH_3; în acest sistem, pot fi recuperaţi ambii componenţi şi valorificaţi, în continuare. Din H_2S se recuperează sulful, iar NH_3, poate fi întrebuinţat, ca atare. H_2S este convertit la sulf într-o instalaţie Claus, sau într-o instalaţie de fabricare a acidului sulfuric cu catalizator în mediu umed. Procedeul cu două coloane se caracterizează printr-o mare flexibilitate tehnologică.

Procedeul WWT. Procedeul WWT Chevron are loc într-o schemă tehnologică cu două coloane, în care H_2S şi NH_3 se separă individual. Apa reziduală este supusă unui tratament în 3 trepte: degazarea şi depozitarea apei reziduale, striparea H_2S, a NH_3 şi purificarea lor.

— degazarea şi depozitarea apei reziduale: în această fază, apa reziduală este iniţial amestecată cu reciclu bogat în NH_3, provenit de la striperul de NH_3; amestecul rezultat este răcit şi alimentat la faza de degazare. Aici, hidrogenul dizolvat, CH_4 şi alte hidrocarburi uşoare sînt separate, rămîn în soluţie gazele acide (H_2S, CO_2) blocate de prezenţa NH_3. Din degazor, apa reziduală este pompată într-un rezervor de depozitare, unde sînt separate urmele de ulei şi substanţele solide;

— striparea acidului: apa reziduală din vasul de depozitare este preîncălzită cu apă caldă provenită de la baza coloanei de separare a NH_3, după care se introduce în coloana de separare a H_2S, aceasta fiind o coloană de distilare cu abur, prevăzută cu un refierbător. H_2S şi alte substanţe asociate (ca CO_2) se îndepărtează, după ce se spală cu apă pentru îndepărtarea eventualelor urme contaminante, de tipul NH_3. Hidrogenul sulfurat recuperat conţine puţin NH_3, hidrocarburi şi apă; el se separă la presiunea de 7 daN/cm² şi la temperatura de 38°C. Lichidul din blazul coloanei, care conţine aproape toată cantitatea de NH_3, urme de H_2S şi apă, trece direct la coloana a 2-a de separare a NH_3;

— separarea amoniacului şi purificarea lui: striperul de amoniac este o coloană de distilare cu reflux, încălzită cu abur în refierbător. Aici, practic, întreaga cantitate de NH_3 şi H_2S rămasă neseparată în coloana 1 se elimină din apă. După schimbul de căldură între apa curată (din blazul coloanei a 2-a) şi lichidul de alimentare a coloanei, o cantitate din apă este răcită şi trimisă la coloana 1 de stripare, restul se reciclează în instalaţie. Analiza chimică a acestei ape de proces este redată în tabelul 1.

Gazul stripat trece peste un condensator, de unde condensatul este parţial folosit ca refluxul coloanei şi restul se reciclează pentru a fi amestecat cu apa reziduală la intrare în instalaţie. Vaporii rămaşi, bogaţi în NH_3, se prelucrează în continuare pînă la obţinerea NH_3, de tip comercial; dacă nu se urmăreşte o asemenea valorificare, NH_3 poate fi incinerat.

Pot fi concepute aranjamente cu 3 coloane, în cazul cînd sînt de tratat cantităţi mari de apă reziduală. O coloană, a treia, în acest caz, joacă rolul de pre-

Tabelul 1

SPECIFICAȚIA PRODUSULUI ÎN PROCEDEUL WWT

Caracteristica	H_2S	Apă stripată	NH_3	Soluție apoasă de NH_3
Starea de agregare	gaz	lichid	lichid	lichid
Conținut de NH_3, p.p.m.	100	50	—	—
Conținut de H_2S, p.p.m.	—	10	5	2
Conținut de apă, % greutate	0,1	—	0,4	75+
Temperatura, °C	38	39—93+	38	38
Presiunea, lb/in^2	25—100+	—	200	35

Obs.: + = valori impuse

concentrator, după care apa reziduală preconcentrată și apa curată sînt, în continuare, tratate ca într-o schemă standard în două trepte a procedeului SWS. O asemenea organizare a fluxului de fabricație reduce volumul investițiilor și mărește flexibilitatea instalației. Instalațiile de tip WWT sînt folosite cu succes la purificarea apelor reziduale provenite din următoarele fluxuri de fabricație a rafinăriilor de țiței: hidrotratare, hidrocracare, cracare catalitică, cocsare întîrziată, instalații de amine.

Într-o aplicare a procedeului WWT la o rafinărie a firmei Tosca Corp. din Avon și la o instalație chimică din Martinez, se recuperează și se comercializează 75 t/zi NH_3. Sînt luate în considerare viitoare aplicații la complexul de recuperare a țițeiului din nisipurile petroliferere.

Capacitatea uzuală a acestor instalații de tip WWT este de 5,25—319,0 m^3/h apă reziduală; aceasta conține 0,3—6,0% NH_3 și 0,3—10,4% H_2S, procedeul fiind capabil să prelucreze apă reziduală cu concentrații și mai mari de NH_3 și H_2S.

Sulphur, nr. 188, ian.-febr. 1987, p. 38.

G.M.

Prevenirea corodării utilajelor dintr-o instalație de fabricație a ureei

În instalațiile de sinteză a ureei, evitarea coroziunii este posibilă prin alegerea materialelor potrivite pentru confecția utilajelor; pasivarea cu oxigen a mediului de reacție și de lucru și operarea corectă a instalației.

Selecția materialelor de construcție a utilajelor și echipamentelor nu înseamnă numai alegerea corectă a calității oțelului inoxidabil, ci și o corectă manipulare a acestora, de la fabricație, pînă la montaj. În compoziția oțelurilor inoxidabile utilizate în instalațiile de sinteză a ureei, constituentul crom reduce procesul de coroziune, iar componentul carbon accentuează coroziunea, de aceea, conținutul de carbon trebuie să fie sub 0,03% în oțel. În cadrul lucrărilor de uzinare sau de montaj, o atenție deosebită trebuie acordată răcirii corecte a zonelor supuse solicitării termice (sudurii, de exemplu), pentru a se asigura suficient timp pentru procesul de omogenizare a cristalelor formate. Se urmărește evitarea «insulelor» de ferită. Ca limită de siguranță pentru conținutul de ferită în oțelul de bază, se acceptă valoarea de 0,6% (maximum), care poate ajunge la 2% după un proces de sudură.

Materialele recomandate pentru a fi folosite la instalațiile de sinteză a ureei sînt redate în tabelul 1.

În anul 1930, firma Du Pont de Nemours and Co. a brevetat procedeul de prevenire a coroziunii prin includerea unor cantități foarte mici de cupru în compoziția oțelurilor de tip CrNi folosite la sinteza ureei. Comportarea oțelului CrNi la coroziune în prezența adaosului de Cu — un metal polivalent — a sugerat ideea că procesul coroziunii se desfășoară după un mecanism de tip redox. În acest caz, rezultă că și cantități mici de oxigen ar putea fi utilizate pentru controlul procesului de coroziune. Într-adevăr, cantități de oxigen (ce pot ajunge la 0,6%) adăugate la mediul de lucru din procesul de sinteză a ureei au fost eficiente; cantitatea reală de oxigen introdusă în mediul de lucru a depins de faza tehnologică a procesului de sinteză și de calitatea oțelului utilizat la confecția utilajului din această fază.

Nitrogen, nr. 163, sept.-oct. 1986, p. 15.

G.M.

Explozie la o rafinărie de țiței

În luna iulie 1984, la o rafinărie a firmei Union Oil Co. situată în vecinătatea orașului Chicago a avut loc o explozie a unui rezervor de oțel sub presiune: au murit 17 persoane, 17 au fost rănite, totalul pagubelor provocate a fost apreciat la 100 mil. dolari.

Elucidarea cauzelor accidentului (la anchetarea căruia au fost antrenate multe firme de prim rang din S.U.A.) era deosebit de importantă, deoarece mii de asemenea rezervoare sînt funcțiune în rafinăriile din toată lumea, iar rezervorul care a explodat se părea că a fost construit, întreținut și operat în bune condițiuni. A fost, de asemenea, inspectat în mod regulat de către organele de control al recipienților de presiune. Sute de asemenea rezervoare se găsesc în exploatare la instalațiile de rafinare-faza de stripare a aminelor în rafinăriile din S.U.A., multe din ele funcționează în mediul de H_2S, fiind susceptibile de a se comporta similar cu cel de la rafinăria firmei Union Oil.

Vasul care a explodat funcționa de 16 ani, avea înălțimea de 60 ft și diametrul de 8$^1/_2$ft, de formă cilindrică, la bază avînd o placă de oțel de susținere cu grosimea de 24 mm. El conținea două lichide ce curgeau în contracurent: o soluție apoasă de monoetanolamină și un fluid bogat în propan. Soluția de monoetanolamină era utilizată la absorbția hidrogenului sulfurat conținut în fluxul de lucru; presiunea în rezervor a fost de 200 psi.

Tabelul 1

MATERIALE DE CONSTRUCȚIE A UTILAJELOR, RECOMANDATE LA INSTALAȚIILE DE SINTEZĂ A UREEI

Utilajul	Marca	Firma			
		Tecnimont	Toyo Engineering	Snamprogetti	Stamicarbon
Reactor	316 L	316 L+	316 L/3166+	Inox+	316 L
Țevile striperului	—	25—22—2	Duplex	Titan	25—22—2
Pompă de înaltă presiune de la carbamat	316	329	Duplex	Inox+	316 L
Recipient de descompunere a carbamatului			Duplex	Inox+	316 L+
Condensatorul de carbamat			Duplex	Inox+	316 L+
Conducte de înaltă presiune	316 L	316 L+ 25—5—3	316 L/3162+	Inox+	316 L
Conducte de medie presiune, 20 at	316		316 L/3162+	Inox	—

Obs.: + = destinat funcționării în instalațiile de uree (calitate uree).

Explozia s-a produs prin evaporarea rapidă a lichidului din vas, după care vasul, propulsat ca o rachetă cu înălțimea de 40 ft și cu greutatea de 20 t a fost deplasat la o distanță de circa 800 m; la locul de cădere a fost format un crater cu adîncimea de 12 ft și diametrul de 20 ft (1 ft = 30,46 cm).

Recuperarea fragmentelor vasului explodat a permis analiza detaliată a acestora privitoare la: compoziția chimică, rezistența, fizico-mecanică compararea cu calitatea anterioară exploziei etc. Testele chimice și mecanice au dovedit că vasul a fost construit conform specificației din proiect, iar sudurile au fost mai rezistente decît materialul de bază.

Testele la coroziune și la acțiunea hidrogenului (Hydrogen Cracking Test) au arătat, pe eșantioane prelevate din rezervor, că materialul de construcție a putut fi susceptibil la acțiunea hidrogenului sub presiune existent în rezervor.

Studierea particulelor magnetice prin metoda ultrasunetelor și prin metodele specifice metalurgiei, aplicate suprafețelor rupturii și zonelor adiacente acestora au pus în evidență existența unei rupturi întinse ca suprafață (extensive cracking) provocate, în special, în zona afectată termic anterior, de o sudură de întreținere a vasului.

Această zonă, vicinală sudurii originale, a fost consolidată anterior printr-o nouă sudură, care s-a arătat a fi afectată de fenomenul fisurării în prezența hidrogenului sub presiune. O asemenea fisură inițială s-a dovedit că a putut reprezenta 9/10 din grosimea peretelui rezervorului. În timp, fisurarea sub hidrogen s-a propagat în masa pereților rezervorului, rezistența acestuia, evident, a scăzut și ca urmare a fenomenului de fragilizare provocat de hidrogen (embrittlement). Rezervorul a fost verificat în mod regulat la fiecare doi ani; după 4 ani de serviciu, un segment circular de la partea inferioară a vasului a fost înlocuit din cauza apariției unor fenomene de exfoliere și goluri provocate de acțiunea hidrogenului (hydrogen blistering and delamination).

Ruperea rezervorului în timpul incidentului s-a produs de-a lungul uneia dintre sudurile de consolidare făcută la această înlocuire a segmentului circular afectat al vasului.

Deoarece asemenea vase sînt în funcțiune în toate rafinăriile din S.U.A. și din alte țări, vase ce funcționează în prezența H_2S și CO_2, analize ulterioare exploziei de la Union Oil efectuate pe unele dintre aceste rezervoare în funcțiune au arătat că numeroase dintre cele supuse testării cu dovedit existența unor fisuri asemănătoare celor detectate la vasul de striparea aminelor de la Union Oil.

Specialiștii de la firma U. S. Bureau of Standards atrag atenția asupra grijii deosebite ce trebuie acordată calității sudurilor de întreținere sau de modificare a acestor tipuri de vase, suduri care vor fi afectate de prezența hidrogenului sub presiune. În cazul efectuării unor suduri de întreținere sau de modificare a proiectului rezervoarelor, trebuie luate în considerație preîncălzirea suprafețelor de aplicare a sudurii și tratamentul termic ulterior zonei sudate. Electrozii trebuie să fie de tip special, specifici funcționării în atmosferă de hidrogen, de tipul electrozilor uscați în cuptor (oven-dried electrodes). Verificările periodice ale vasului vor trebui să includă și detectarea fisurilor, mai ales prin metoda analizei particulelor magnetice ale suprafeței interioare a vasului.

Hydrocarbon Processing, ian. 1987, p. 83.

G.M.

Catalizatorii de la fabricarea amoniacului folosiți la producerea gazului sintetic (syngas)

Procedeul brevetat de firma Gas Research Institution din S.U.A. și intitulat "Ammonia-Based Catalyst for Water-Gas Shift Reaction" (brevet nr. 4 564 516) are ca principal obiectiv reducerea costului gazului combustibil sintetic.

Catalizatorii folosiți în industria amoniacului sînt mai ieftini comparativ cu cei metalici utilizați pînă în prezent la obținerea gazului combustibil sintetic. În plus, catalizatorii proveniți din industria amoniacului sînt mai rezistenți la acțiunea contaminantă a urmelor de sulf și clor din efluenții de reacție: se dezactivează, de asemenea, mai greu în prezența acelorași substanțe contaminante.

Hydrocarbon Processing, ian. 1987, p. 13.

G.M.

Eforturi pentru modernizarea industriei chimice în S.U.A.

Conform aprecierilor specialiștilor firmei Kellogg din S.U.A., capitalul cheltuit anual în S.U.A. în industria chimică își mărește ponderea în totalul cheltuielilor, către modernizarea și protecția mediului înconjurător. Astfel, la nivelul anului 1987, se prevede următoarea distribuție a eforturilor financiare:

— 3 mrd. dolari pentru procesele industriale, din care:

- 1,5 mrd. dolari pentru rafinăriile de țiței;
- 1,5 mrd. dolari pentru petrochimie, prelucrarea gazelor naturale, obținerea combustibililor sintetici;

— 4 mrd. dolari pentru întreținerea instalațiilor de prelucrare a hidrocarburilor și a instalațiilor conexe de asigurare cu vectori energetici pentru rafinării;

— 0,8 mrd. dolari pentru protecția mediului înconjurător.

Cheltuielile programate a fi efectuate în rafinăriile de petrol sînt destinate îmbunătățirii proceselor industriale, reducerii consumurilor energetice și îmbogățirii în octani a benzinei (în scopul reducerii cantității aditivilor pe bază de plumb din benzină).

Cheltuielile dirijate către industria petrochimică vizează, în primul rînd, perfecționarea proceselor tehnologice și reducerea consumului energetic.

În anul 1987, se vor realiza puține instalații noi, vor fi însă modernizate instalațiile de producere a olefinelor, polimerilor și de prelucrare a polimerilor. În acest ultim caz, se au în vedere îndeosebi polimerii utilizați în industria automobilelor și industria ambalajelor.

Se așteaptă, ca în anul 1987 indicele de utilizare a capacității de producție să crească; dintre grupele de produse cu creșterea cea mai accentuată a producției, se detașează produsele chimice speciale, care vor cunoaște o creștere a volumului fabricației de 10%.

Hydrocarbon Processing, ian. 1987, p. 17.

G.M.

Procedeul Winkler la temperatură înaltă pentru gazeificarea cărbunelui

Pentru gazeificarea cărbunelui sînt în curs de punere la punct, sau chiar în funcționare, unele procedee din a „doua generație". Diferența dintre „prima generație" și a „doua generație" constă în faptul că în cazul procedeelor mai noi se lucrează la temperaturi și presiuni mai mari decît cele din sistemele vechi.

Procedeul Winkler face parte din „generația a doua" și funcționează la 1 000°C și la presiuni de pînă la aproximativ 10 bari. Ca materie primă s-a utilizat lignitul (30 t/h, conținut de umiditate 12%). Din acesta se obțin 37 000 m³/h gaz de sinteză.

Gazul de sinteză poate fi utilizat pentru producerea metanolului, sau în alte scopuri. De asemenea, ca materii prime se pot utiliza și alte produse: de exemplu, în Finlanda, procedeul HTW a utilizat turba ca materie primă pentru obținerea gazului de sinteză care s-a utilizat la producerea amoniacului.

Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 38.

L.B.

Lilamin reduce aglomerarea îngrășămintelor

Aglomerarea îngrășămintelor este influențată de o serie întreagă de parametri, de care trebuie să se țină seamă la alegerea agentului antiaglomerant. Societatea Kenobel a pus la punct un agent antiaglomerant care se prezintă într-o serie întreagă de produse solide și lichide, multe dintre ele putîndu-se utiliza într-o singură fază. Totuși există și unele produse care se utilizează într-un sistem în mai multe faze.

Toate produsele se bazează pe amine. Produsele lichide se pulverizează pe îngrășăminte în proporție de 0,05—0,12%. Produsele solide sînt în general topite pe granulele calde. Pentru a se obține o performanță bună de antiaglomerare sînt importante atît dozarea și aplicarea agentului antiaglomerant, cît și alegerea corectă a produsului.

Într-un sistem tipic, în cazul unui agent antiaglomerant lichid, produsul este depozitat în rezervoare încălzite, de obicei, puțin peste punctul lui de topire. El este apoi alimentat prin filtre la

un alt rezervor de depozitare—rezervor de alimentare, unde este încălzit la temperatura îa care va fi aplicat.
Din rezervorul de alimentare, produsul este dus la tamburul de acoperire, unde este pulverizat pe granulele de îngrășăminte.
Sînt recomandate duze hidraulice pentru a se obține particule cu dimensiuni optime și fără formare de praf.
Cînd se utilizează un agent antiaglomerant solid, sistemul de dozare necesar este mult mai simplu. Aditivul poate fi depozitat într-un buncăr și alimentat fie pe o bandă transportoare și în tamburul de acoperire, fie direct în tambur.

În acest caz este important ca îngrășămîntul să fie cald (85°—90°C) la punctul de dozare și să fie răcit după aceea, în partea a doua a tamburului de acoperire sau într-un tambur de răcire separat.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 33.
L.B.

Prepararea polifenilenului cu ajutorul biotehnologiei

Societatea ICI a pus la punct o metodă biotehnologică pentru obținerea produsului de pornire la fabricarea polifenilenului, un material plastic tehnic cu performanțe înalte.

Principala etapă a procedeului constă în oxidarea benzenului, catalizată de o enzimă, pentru a obține *cis*-dihidroxi-1,2-ciclohexadiena-3,5 care se polimerizează ușor pentru a da o macromoleculă intermediară, care se transformă prin încălzire în polifenilen.

Polifenilenul poate fi produs pe cale chimică, prin clorurarea benzenului, dar randamentele sînt slabe. Procedeul biologic bazat pe utilizarea bacteriei *Pseudomonas putida* (o bacterie care se găsește în solurile poluate cu benzen), pare a fi mult mai economic.
Informations Chimie, nr. 274, iun.-iul. 1986, p. 81
L.B.

cooperare-dezvoltare

Lucrările de modernizare a Combinatului Chimic Dimitrovgrad din R. P. Bulgaria, care includ instalații de producere a acidului azotic, a sulfatului de amoniu, a azotatului de amoniu și a amoniacului pe bază de țiței au fost terminate. Proiectul a costat aproximativ 100 mil. lire; instalația de acid azotic își va dubla capacitatea existență, de 135 000 t/an, instalația de azotat de amoniu va avea o capacitate de 82 000 t/an, iar instalația de amoniac, o capacitate de 370 000 t/an.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 13.
L.B.

Uzinele de azot Pet de la Varpalota, R. P. Ungară, vor pune în funcțiune în 1987 două instalații pentru tratarea apelor reziduale provenite de la instalația de producere a amoniacului, cu o capacitate de 272 000 t/an. Instalațiile implică vaporizarea lichidului rezidual și separarea și îndepărtarea substantelor toxice.
Nitrogen nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 13.
L.B.

Instalația de producere a acrilonitrilului, cu o capacitate de 25 000 t/an, a întreprinderii VEB Petrocheme Kombinat Schwedt de la Schwedt, R. D. Germană, va intra în funcțiune în acest an. Societatea Tecnimont a furnizat tehnologia proiectului în valoare de 40 mil. dolari, iar instalația a fost proiectată de societatea Standard Oil Co din Indiana.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 3.
L.B.

Aproximativ 0,2 mrd. zloți au fost prevăzuți în anul 1986 pentru modernizarea complexului de îngrășăminte cu azot de la Pulawy, R. P. Polonă. Această investiție face parte din planul de investiții al cincinalului 1986—1990, avînd scopul de a extinde și îmbunătăți instalațiile de producere a îngrășămintelor. Modernizările vor include și instalații de tratare a apelor reziduale și filtre pentru reducerea emisiilor.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 14.
L.B.

În U.R.S.S. au intrat în funcțiune o nouă instalație pentru producerea ureei, cu o capacitate de 1000 t/zi, la la Grodno, și o instalație pentru producerea îngrășămintelor compuse lichide pe bază de amoniac și acid fosforic, în regiunea Stavropol.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 14.
L.B.

Societatea Uhde GmbH din R. F. Germania va construi la Complexul de Îngrășăminte Linz din Austria o instalație pentru producerea îngrășămintelor nitrofosfatice cu o capacitate de 1400 t/zi. Instalația va utiliza procedeul BASF și va intra în producție în anul 1988.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 13.
L.B.

Societatea Kemira Oy din Finlanda a planificat să utilizeze turbă locală, în loc de combustibil, ca materie primă pentru instalațiile de amoniac. Instalațiile odată modificate vor converti turba în gaz de sinteză, pentru producerea a 250 t/zi amoniac. Instalația va utiliza procedeul HTW, pus la punct de societatea Rheinische Braunkohlewerke, pentru a gazeifica turba și va intra în funcțiune în anul 1988.
Nitrogen, nr. 154, dec. 1986, p. 13.
L.B.

În Olanda, Societatea DSM Mestoffen b.V. a prevăzut să înlocuiască instalația existentă pentru prelucrarea acidului azotic de la complexul Gelean în anul 1989. Investiția necesară va fi de 49 mil. dolari, iar capacitatea noilor instalații va fi de aproximativ 450 000 t/an.
Nitrogen, nr. 164, nov-dec. 1986, p. 13.
L.B.

Societatea Turke Arab Gübre Anonim Sirketi (Tagas) va construi la Mersin, Turcia, un complex de îngrășăminte, care va costa aproximativ 150 mil. dolari. Complexul va cuprinde instalații pentru producerea acidului azotic, CAN-ului și DAP-ului, cu capacități de peste 1000 t/zi și va intra în funcțiune aproximativ peste 36 de luni.
Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 13.
L.B.

În Canada, societatea Canadian Occidental Petroleum Ltd, va moderniza și mări capacitatea de producere a cloratului de sodiu de la Brandon. Această extindere va intra în funcțiune în acest an și capacitatea va crește de la 12 000 la 17 500 t/an. Modernizarea constă în înlocuirea sistemului cu anozi de grafit cu un anod metalic.
Information Chimie, nr. 273, iun. 1986, p. 105.
L.B.

Societatea Air Products and Chemicals a început construirea la Calvert City, S.U.A., a unei instalații pentru prepararea rășinii pe bază de acetat de vinil-etilenă sub formă de pulbere, care se utilizează ca modificator pentru ciment. Această instalație va utiliza tehnologia pusă la punct de societatea Wacker-Chemie și va intra în funcțiune în acest an.
Informations chimie, nr. 274, iun.-iul. 1986, p. 67.
L.B.

Societatea Japan Liquid Hidrogen va construi în Japonia, la Tanegashima, o instalație pentru producerea hidrogenului, cu o capacitate de 10 000 m^3/an. Instalația va costa 4,5 mrd. ieni și va intra în producție în anul 1988; hidrogenul produs se va utiliza pentru fuzee, se vor produce și azot lichid și oxigen.
Informations chimie, nr. 274, iun.-iul. 1986, p. 68.
L.B.

BIOTEHNOLOGIE

I. Bioconversia

Bioconversia este procesul de transformare a unui produs, natural sau artificial, sub acţiunea unui agent biotransformant. Definirea bioconversiei implică două elemente fundamentale din ale căror raporturi reiese în modul cel mai caracteristic tipul de proces. Este vorba despre agentul biotransformant şi despre substratul bioconversiei, cele două laturi ale fenomenului bioconversiei. Agentul biotransformant şi substratul alcătuiesc o unitate dialectică, totalitatea interacţiunilor dintre ele constituind esenţa proceselor de bioconversie; cele două elemente constituie totodată şi laturile extreme, caracteristice, de fapt limitele, în cadrul cărora se desfăşoară procesul bioconversiei. Deşi, în esenţă, ambele elemente reprezintă structuri materiale, acestea sînt separate prin gradul lor de complexitate structurală şi, din acest motiv, prin conţinutul lor de energie informaţională şi deci şi rolurile ce le revin se repartizează în consecinţă. Altfel spus, un proces de bioconversie apare numai peste anumite diferenţe de potenţial informaţional, un agent biotransformant potent putînd controla conversia unui substrat care are o anumită complexitate. Acest control este o biocompetenţă şi reprezintă una din condiţiile fundamentale ale existenţei unui proces de bioconversie. Agentului biotransformant îi sînt necesare anumite trăsături pentru a-şi edifice biocompetenţa de proces. Dintre acestea, cele mai importante sînt: *a* — capacitatea informaţională globală; *b* — funcţia congnitivă; *c* — funcţia de control; *d* — afinitatea pentru substrat; *e* — capacitatea de conversie. Deşi, în mare, toate aceste trăsături derivă din complexitatea structurală, din potenţialul informaţional, ele reprezintă aspecte caracteristice ale activităţii unui agent biotransformat într-un proces de bioconversie. Orice agent biotransformat este necesar să posede o anumită valoare a capacităţii informaţionale globale, sub care procesul nu poate porni şi nici nu-şi poate menţine desfăşurarea. Deşi mai greu de cuantificat în momentul de faţă, capacitatea informaţională globală reprezintă puterea agentului de bioconversie de a stăpîni substratul, de a-i interpreta compoziţia, structura, în sensul respectivului proces de bioconversie, determinînd evoluţia sa în mod activ spre o finalitate pe care să i-o atribue (procesului de bioconversie) tocmai acest agent biotransformant. Această putere de a impune bioconversiei un anumit curs şi un anumit sfîrşit, precis determinat aprioric, este consecinţa cea mai importantă a capacităţii informaţionale globale. O trăsătură foarte caracteristică a acestei capacităţi, care derivă direct din energia informaţională a agentului biotransformant, este randamentul procesului sau mai precis randamentul global al procesului, căci acesta este rezultatul corelării mai multor randamente parţiale. Acest randament este cel mai mare posibil în cadrul unui proces natural. Creşterea sa nu este posibilă pentru un anumit agent decît pînă la un anumit nivel (limită structurală proprie maximă) şi numai cu condiţia introducerii unei noi cantităţi de energie informaţională. Această posibilitate reprezintă una din funcţiunile agentului biotransformant: este locul prin care, în proces (sistem), pot pătrunde elemente noi de coordonare care să fie conduse (de către agent) în mod specific la substrat, obligîndu-l la transformările ce se impun. În condiţiile în care fluxul de energie informaţională depăşeşte capacitatea informaţională globală a agentului biotransformant, conducerea informaţiei şi focalizarea sa asupra subtratului devin defectuoase, fapt care se recunoaşte în exterior prin scăderea randamentului global de transformare. Este indicele cel mai caracteristic al epuizării biocompetenţei agentului biotransformant. În mod fizic, capacitatea de înţelegere a agentului a fost depăşită, posibilităţile sale de interpretare a structurii substratului îi ies de sub control. Pentru a se evita asemenea situaţii care compromit (nu iremediabil) o biotehnologie, perechea agent biotransformant — substrat trebuie aleasă întotdeauna astfel încît primul element să deţină o valoare a capacităţii informaţionale globale, suficient de ridicată faţă de substratul dat. Fiind un element (sistem) viu „stricto sensuu", agentul biotransformant prezintă o elasticitate destul de pronunţată, în sensul că, supus presiunii unei energii informaţionale care-i depăşeşte limita superioară a rezistenţei proprii, cedează reducîndu-şi posibilităţile de control al procesului pe timpul respectivei presiuni, dar la încetarea acesteia îşi reia funcţiunile. Din acest motiv, biotehnologiile (bazate prin definiţie de procese de bioconversie) au posibilităţi foarte mari de autoreglare, în sensul că agentul biotransformant refuză (prin scăderea randamentului global) fluxuri informaţionale incompatibile cu natura sa. O altă caracteristică specifică agentului biotransformant, funcţia cognitivă, reprezintă capacitatea unui agent biotransformant de a recunoaşte ca substrat un anumit material (compus) natural sau artificial dat. Cu alte cuvinte, întrebarea este următoarea: este agentul biotransformant programat să poată converti acel substrat în faţă căruia îi punem? Agentul are capacitatea de a-şi alege preferenţial un anumit substrat. Această posibilitate este consecinţa încărcăturii sale informaţionale. Pentru desfăşurarea celui mai simplu proces de bioconversie, agentul biotransformant trebuie să recunoască substratul, pentru că, în absenţa acestei capacităţi, manevrarea sa este de neconceput (şi nici nu are loc). În general, cu cît manevrele pe care un substrat trebuie să le suporte în cursul unui proces de bioconversie sînt mai numeroase, cu atît funcţia cognitivă a agentului biotransformant este mai dezvoltată. În sens invers, absenţa acestei funcţiuni duce la absenţa bioconversiei. Din punctul de vedere al structurii substratului, faţă de această funcţiune, se disting două posibilităţi. Prima, favorabilă, este atunci cînd substratul propus agentului biontransformant într-un proces de bioconversie are o structură de o complexitate inferioară celui cu care operează acesta în condiţii naturale. Acest fapt creează o diferenţă de potenţial informaţional agent biotransformant — substrat cu o valoare superioară celei din procesul natural. Consecinţa este atingerea foarte rapidă a unui randament înalt, menţinerea sa fermă şi funcţionarea cu o viteză superioară. Alegerea unui agent puternic creează aceste avantaje care asigură succesul respectivei biotehnologii. Există însă şi cea de a doua situaţie, nefavorabilă, cînd agentului biotransformant i se propune un substrat de o complexitate superioară celei a substratului natural. În asemenea situaţii, diferenţa de potenţial informaţional se reduce, sarcina devine disproporţionat de mare faţă de posibilităţile agentului de bioconversie. Acesta trebuie să facă eforturi mult mai mari pentru a recunoaşte structura substratului; implicit, interpretarea sa în diferitele situaţii implicate de bioconversie devine dificilă, apar soluţii paralele (procesele secundare), controlul degenerează. O asemenea scădere a biocompetenţei agentului biotransformat are efecte negative asupra biotehnologiei respective. Din acest motiv, alegerea substratului în limitele funcţiei cognitive a agentului biotransformant este esenţială pentru desfăşurarea corectă (economică) a procesului bioconversiei. În privinţa funcţiunii cognitive, apar două aspecte: unul cantitativ (legat de volumul de informaţii cuprins în structura substratului) şi unul calitativ (legat de tipul de informaţii incluse în structura substratului). Dacă primul aspect nu pune probleme deosebite, căci este normal ca substratul să prezinte o diversitate inscriptibilă într-un anumit domeniu de evoluţie (este vorba de biomasă), cel de al doilea naşte adevărate dileme. El se referă la substraturi cu structuri asemănătoare, însă care nu constituie obiectul acţiunii agenţilor de bioconversie în mod natural. Din acest motiv, „recunoaşterea" unui asemenea substrat ca partener într-un proces de bioconversie de către un anumit agent de bioconversie, constituie o eroare a acestuia şi generează un proces de bioconversie în care are loc o continuă interpretare a structurii acestui substrat în sensul principiilor biostructurale. Asemenea biotehnologii, întemeiate pe transformarea unor xenobiotice pot evolua în două direcţii. Din motive de hipersau hipocomplexitate structurală, agentul biotransformant nu poate alege o direcţie fermă de bioconversie. Apar produşi secundari sau procesul avansează greu (cu viteză redusă) sau se desfăşoară la randamente reduse. Menţinerea unui asemenea substrat impune alegerea altui agent biotransformant sau menţinerea celui ales dar cu „reeducarea" corespunzătoare (adică reprogramarea sa pentru noul substrat, inclusiv, de exemplu, în cazul unei enzime prin mutageneză sau manevre genetice). Există însă şi situaţii în care agentul

biotransformant se găseşte în faţa unei probleme mult mai simple decît rezolvă el de obicei, adică în faţa unui substrat, cu o structură relativ simplă din care el reţine numai un element, sau în orice caz un număr de elemente mult mai mic decît manipulează el de obicei. În asemenea situaţie, diferenţa de potenţial informaţional creşte şi, ca urmare a acestui fapt, procesul recunoscut şi selectat ca direcţie a bionversiei se desfăşoară cu viteze şi randamente foarte ridicate; controlînd mai puţine elemente, agentul biotransformant acţionează mult mai ferm, securitatea economică a unei asemenea biotehnologii creşte mult şi justifică cercetări de dezvoltare care sînt şi aşa foarte interesante. Aceasta constituie una din căile prin care biotehnologiile se impun ca mijloc de progres economic şi prin care ele vor pătrunde din ce în ce mai mult în marea industrie. Exploatarea judicioasă a funcţiunii cognitive poate furniza multe elemente de mare interes teoretic, această cercetare biotehnologică de avangardă putînd conduce la dezvoltări de mare valoare. Din punct de vedere practic, elaborarea de biotehnologii prin extinderea funcţiunii cognitive a unor agenţi biotransformanţi asupra unor xenobiotice provenite din rîndul deşeurilor industriale, ar duce la obţinerea avantajelor economice bine cunoscute ale biotehnologiilor. O a treia funcţiune a agenţilor biotransformanţi, funcţiunea de control reflectă, printre altele, originea biogenă a acestora, fiind o consecinţă şi totodată o manifestare a unei trăsături fundamentale caracteristice a materiei vii şi anume autocontrolul. Acest fapt arată limpede că bioconversia este, deşi în mod simplificat, un sistem viu. Acest caracter îi este conferit de elementul său dinamic, activ, depozitar al energiei cinetice, informaţionale, agentul biotransformant prin a cărui acţiune este controlată evoluţia substratului în sistemul binar agent biotransformant-substrat, pe care îl constituie bioconversia. Existenţa acestei funcţiuni a agentului biotransformant este consecinţa complexităţii sale; un agent biotransformant avînd în general o structură oarecum paralelă cu cea a substratului a cărui bioconversie o realizează, în sensul că fiecărei structuri a substratului îi corespunde în structura agentului biotransformant un ansamblu de strcturi care descompun şi resintetizează respectivele structuri ale substratului din punctul de vedere al bioconversiei. Oglindind în mod permanent şi detaliat variaţiile structurale ale substratului, structurile agentului biotransformant realizează prima parte (cea pasivă) a funcţiunii de control. Aceste structuri de reflectare ale agentului biotransformant sînt asociate cu un set complementar de structuri active de transformare datorită cărora substratului i se impun modificările cerute de mersul procesului de bioconversie. Această corespondenţă substrat — agent biotransformant reflectă unitatea sistemelor de bioconversie şi impune şi problema restructurărilor dinamice (a transconformărilor) sistemelor vii pe care le constituie agenţii biotransformanţi la schimbarea substraturilor. Specificitatea de acţiune asupra substratului reflectă două trăsături majore ale structurii agenţilor biotransformanţi: *a* — individualitatea structurală (un substrat face ceea ce îi permit structurile sale şi acestea sînt finite şi specifice) şi *b* — flexibilitatea structurală (pentru a urmări cu supleţe procesul bioconversiei structurile agentului biotransformant realizează între ele comunicaţii fine care permit circulaţia informaţiei şi, odată cu aceasta, evoluţia corespunzătoare a procesului căruia îi sînt comunicate datele obligatorii de regim). Funcţiunea de control necesită structuri cu atît mai ample ale agentul biotransformant cu cît substratul are o structură mai simplă. Acest fapt este rezultatul funcţionării prin analiza datelor de structură a substratului de către structurile agentului biotransformant. Această funcţiune este de o mare importanţă deoarece face din conducerea procesului de bioconversie, practic o formalitate (dacă se are în vedere imensitatea numărului parametrilor şi valorilor, care se implică în chiar cele mai simple procese de bioconversie). Nu este, desigur, o formalitate foarte simplă dar 3—4 parametri sînt oricum preferabil la zeci de parametri. Alterarea funcţiunii de control a agentului biotransformant constituie una din cele mai grele lovituri pe care le-ar putea primi un sistem de bioconversie. Menţinerea acestei funcţii este cea mai caracteristică indidualităţii agentului biotransformant. În acest sens, poate să se pună problema denaturării sistemului la pierderea acestei calităţi de către agentul biotransformant. Apar reduceri ale acestei capacităţi de control în numeroase situaţii, una din acestea fiind, de exemplu, şi creşterea foarte accentuată a cantităţii de substrat angajat în procesul de bioconversie. Acesta, însă nu reprezintă un caz decompensat.

O altă caracteristică a agentului biotransformant este afinitatea pentru substrat. Ea nu este o trăsătură nouă, întîlnindu-se şi în procesele de conversie abiogenă (i.e. chimică) cum ar fi, de exemplu, procesele catalitice care pot fi definite faţă de cele necatalitice drept procese cu organizare superioară şi, din acest motiv, precursoare ale proceselor de biocataliză, în particular, şi de bioconversie, în special. În sensul proces necatalitic — catalitic — biocatalitic — de bioconversie, are loc o creştere a gradului de organizare, ceea ce duce la creşterea performanţelor de conversie a substraturilor pe seama creşterii conţinutului în energie informaţională a sistemelor. În timp ce în cazul conversiei abiogene afinitatea este limitată foarte general la afinitatea chimică şi se desfăşoară între limitele largi ale evenimentelor aleatoare, în cazul conversiei biogene (i.e. al bioconversiei) afinitatea agentului biotransformant pentru substrat îmbracă forme foarte specifice. La acest nivel al relaţiei de afinitate între agentul biotransformant şi substrat, se produce prima manifestare vizibilă (din punct de vedere al mecanismului) a principiului biomimetismului. Este vorba, de fapt, de o manifestare incipientă: agentul biotransformant, pentru a manifesta cea mai specifică afinitate la substrat, mimează structurile acestuia. Este un proces natural de modelare desfăşurat la primele nivele de organizare ale materiei vii (i.e. agentul biotransformant). Afinitatea la substrat îmbracă două forme caracteristice pentru desfăşurarea bioconversiei. Prima este o formă calitativă, a :nitatea avînd limite între care poate varia. Afinitatea se poate dezvolta numai faţă de un substrat (mai rar) sau faţă de mai multe substrate (cazul general). Acest fapt care pare să contrazică funcţia cognitivă, în realitate, o ilustrează; agentul biotransformant recunoaşte substratul şi îl poate selecta faţă de altele, însă este capabil de evoluţie (element structural biotic) putîndu-se comenta conform unei noi finalităţi metodologice. În acest fel, structura elaborată în cursul unei evoluţii dificile pentru un anumit agent biotransformant nu este abandonată în faţa unei specificităţi rigide, fără orizont. Problema se reconsideră prin reorientarea procesului (cel puţin în natură situaţia urmează acest model). Cel de-la doilea aspect, cantitativ, se referă la graficul variaţiei în timp a valorii afinităţii faţă de substrat. Pe această cale, un biosistem, în funcţie de finalităţile metabolice impuse de împrejurări (interne, externe), poate ajunge la anularea temporară a calităţii de substrat al unei substanţe prin menţinerea afinităţi agentului biotransformant faţă de substrat la valoarea zero, atît timp cît va fi oportun pentru biosistem. Mai mult, depăşirea unei anumite zone de bioconversie poate face dintr-un substrat un inhibitor în chiar calea metabolică pe care este plasat respectivul proces de bioconversie. Afinitatea pentru substrat a agentului biotransformant este unul dintre cele mai importante elemente ale procesului de bioconversie, caracterizarea acestuia realizîndu-se în modul cel mai bun prin urmărirea caracteristicilor agentului biotransformant.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Aspectele chimice ale spectroscopiei de luminiscenţă, II. Articolul tratează aplicaţiile spectroscopiei de fluorescenţă pentru examinarea compuşilor organici. Trecerea în revistă a efectului factorilor structurali asupra fluorescenţei este urmată de examinarea compuşilor organici prezentînd o fluorescenţă nativă. Se discută în detalii utilizarea formării de derivaţi fluorescenţi pentru următoarele scopuri: analitică directă; metode cromatografice; analiză de enzime, polarizare de fluorescenţă; sonde de fluorescenţă; măsurarea distanţelor în macromolecule; microscopie de fluorescenţă şi imunoanalitică de fluorescenţă (fluorescence immunoassay = FTA).

KASA, I., Magy, Kém. Lapja, 42, nr. 1, ian. 1987, p. 24—32.

A.W.

Studii electrometrice asupra complecşilor moleculari. Este descrisă o metodă simplă pentru determinarea separată a parametrilor termodinamici ai complecşilor moleculari în soluţie. Această metodă este bazată pe un echilibru de disociere a unei poliioduri, cuplat cu titrarea biamperometrică. Constantele de echilibru şi entalpiile care au fost determinate prin această metodă sînt în acord cu date recente de literatură. Autorii pun în evidenţă avantajele acestei metode de alte tehnici.

SINGH, R. A., Can. J. Chem., 64, nr. 12, dec. 1986, p. 2371—2375.

T.S.

Reacţii de combinare cation-anion. Se prezintă un rezumat asupra constantelor de viteză şi de echilibru ale reacţiilor carbocationilor şi ale altor electrofili cu nucleofili anionici şi neutri, în diferiţi solvenţi. Constantele de echilibru pentru astfel de reacţii sînt o măsură a bazicităţii nucleofililor faţă de atomii de carbon şi sînt discutate în contextul diferenţelor între bazicităţile protonilor şi atomilor de carbon. Factorii care afectează reactivităţile cinetice ale nucleofililor nu sînt foarte bine înţeleşi, chiar dacă reactivităţile, în raport cu electrofili tari diferiţi, sînt frecvent foarte asemănătoare.

RITCHIE, C. D., Can. J. Chem., 64, nr. 12, dec. 1986, p. 2239—2266.

T.S.

Studiul termodinamic al $CoSO_4$ şi $NiSO_4$ în solvenţi micşti prin metoda conductanţei. Proprietăţile fizice ale amestecurilor de solvenţi ca glicerină-apă, glicol-apă şi izopropanol-apă, sînt foarte diferite de cele ale apei. Lucrarea prezintă un studiu, prin metoda conductanţei, asupra interacţiunii ion-solvent a $CoSO_3$ şi $NiSO_4$ cu amestecuri de solvenţi organici (10, 20 şi 30% în greutate) glicerină, glicol şi izopropanol cu apă, la diferite temperaturi. A fost calculată constanta de disociere şi corelată cu valorile pentru contribuţiile chimice şi electrice ale energiilor libere de transfer. Interacţiunea ion-solvent pentru Co, scade în ordinea glicol-apă > glicerină-apă > izopropanol-apă, iar pentru Ni^{II}, izopropanol-apă > glicol-apă > glicerină-apă.

PARIDA, B. K. şi DAS, P. B., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 4, apr. 1986, p. 387—389.

T.S.

Ecuaţii pentru numerele de transfer cationic ale electroliţilor tari. În publicaţii anterioare s-a arătat, pe baza unor consideraţii teoretice, că expresia lui K_m din teoria Debye-Hückel asupra electroliţilor tari necesită modificări. Expresia pentru K_m modificată, dedusă teoretic, include diametrul ionic efectiv a (care rămîne constant) şi variază cu rădăcina cubică a concentraţiei electrolitului din soluţie. Ecuaţiile pentru numerele de transfer cationic ale electroliţilor tari, deduşi prin utilizarea lui K_m modificat, au fost supuse testării, utilizînd date disponibile de literatură, şi s-au constatat satisfăcătoare.

GHOSH, B. N., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 4, apr. 1986, p. 390—392.

T.S.

Analiza conformaţională a segmentelor unor oligopeptide liniare. A fost studiată stabilitatea conformaţională a două peptide care conţin în moleculă restul de acid α-aminoizobutiric. În acest scop au fost folosiţi noi algoritmi computaţionali, care au fost dezvoltaţi pentru obţinerea unei reprezentări detaliate a spaţiului conformaţional de joasă energie a moleculelor. Computerizările efectuate au permis confirmarea tendinţei manifestată de secvenţa -Aib-Ala- (Aib = acid α-aminoizobutiric, Ala = alanină) de a produce conformaţii cu legătură de hidrogen intramoleculară $1 \rightarrow 4$ dacă peptida este L-Ala sau α-Ala.

TOSI, C., FUSCO, R. şi CACCIANOTTI, L., Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 3, mart. 1987, p. 92—94.

E.B.

Cu privire la presiunea de vapori la echilibru a unei picături de soluţie. Problema echilibrului între o picătură de soluţie şi vecinătatea înconjurătoare a fost studiată de diferiţi autori numai pentru soluţii nesaturate. În cazul de faţă a fost studiată şi o soluţie saturată. Se indică o ecuaţie care evidenţiază influenţa prezenţei fazei solide asupra echilibrului sistemului. Dacă concentraţia soluţiei nu se modifică la o temperatură dată, presiunea la echilibru a picăturii de soluţie saturată depinde numai de raza picăturii. Ca urmare, condensarea unei mici cantităţi de vapori, conducînd la o mărire a dimensiunii particulei, scade valoarea presiunii de vapori la echilibru, conducînd la o altă condensare de vapori. Deoarece condensarea este însoţită de dizolvarea de sare solidă, o creştere minimă a mărimii picăturii cauzează dispariţia fazei solide. Invers, evaporarea unui cantităţi minime de apă reduce mărimea picăturii şi creşte, deci, valoarea presiunii de vapori, producînd altă evaporare de apă, pînă la dispariţia fazei lichide. Deci în toate cazurile, o picătură de soluţie saturată este în echilibru nestabil cu vecinătatea înconjurătoare.

ASCOLI, S. şi CAMPANELLA, L., Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 3, mart. 1987, p. 95—99.

E.B.

Expansiunea adiabatică a HCl şi formarea de ceaţă în aer. Degajarea accidentală a HCl poate începe cu o expansiune adiabatică la presiunea atmosferică, urmată de formarea de ceaţă la amestecarea cu aer umed. S-a constatat că expansiunea adiabatică a HCl gazos produce mari scăderi de temperatură. Rezultatele calculelor teoretice concordă cu schimbările de temperatură determinate experimental. De asemenea, au fost făcute şi măsurători ale creşterii de temperatură a ceţii de HCl formată la amestecarea HCl cu aer avînd umiditate controlată. S-au elaborat ecuaţii teoretice care să prezică creşterea de temperatură, cantitatea de ceaţă, concentraţia HCl apos în picăturile de ceaţă, densitatea ceţii şi formarea sau dispariţia ceţii.

SCHOTTE, W., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 1, ian. 1987, p. 134—139

A.W

Viscozitatea soluţiilor apoase de $NaOH/Na_2CO_3$. A fost dedusă o ecuaţie originală pentru calculul viscozităţii dinamice a soluţiilor de neelectroliţi, care a fost apoi aplicată pentru determinarea viscozităţii soluţiilor apoase de $NaOH/Na_2CO_3$. Au fost determinaţi coeficienţii de interacţiune binari şi ternari la temperaturile de 20, 25 şi 30°C. S-a stabilit că valorile viscozităţilor dinamice, calculate pe baza ecuaţiei propuse, sînt într-o bună concordanţă cu valorile determinărilor experimentale.

PALATY, J., Chem. Prům., 37, nr. 2, febr. 1987, p. 66—70.

G.G.

Efectul microstructurii catenei asupra miscibilităţii polimer-polimer. Un model de cîmp mediu pentru miscibilitatea sistemelor binare de polimeri conţinînd copolimeri aleatori a fost extins pentru a lua în consideraţie microstructura respectivilor constituenţi macromoleculari. Modelul rezultat a fost aplicat la cazul special al amestecurilor de copolimeri conţinînd grupe identice, dar diferind în microstructură şi/sau compoziţie. Un exemplu de asemenea sistem este amestecul de clorură de polivinil şi polietilenă clorurată.

BALAZS, A. C., KARASZ, F. E. şi MacKNIGHT, W. J., Croat. Chem. Acta, 69, nr. 1, 1 mart. 1987, p. 147—154.

A.W.

Studii fizico-chimice asupra oxizilor nestoichiometrici ai ytriului, praseodimului şi gadoliniului. S-au determinat aciditatea şi oxigenul în exces în probe obţinute prin descompunerea azotaţilor de ytriu, praseodim şi gadoliniu, în stare solidă. Au fost estimate energiile aparente de activare implicate în aceste procese. S-a observat că oxigenul în exces variază exponenţial cu aciditatea. Energia aparentă de activare în cazul descompunerii termice a azotatului de praseodim este semnificativ mai mare decît cea a azotaţilor de ytriu şi gadoliniu.

SAHA, M., KUMAR, R. şi BHAGAT, S., J. Indian Chem. Soc., **63**, nr. 4, apr. 1986, p. 384—386.

T.S.

Adsorbţia halogenurilor organice pe silicageluri impregnate cu amină. Sînt descrise detaliat comportările la adsorbţie a iodurilor de metil şi de propil, clorurii de propil şi clorbenzenului pe silicageluri mezoporoase, bine caracterizate, impregnate cu 1,4-diazabiciclo 2,2,2 octantrietilendiamină (DABCO), piperazină (PPZ), hexametilentetramină (HMTA) şi modificate cu (3-metilaminopropil) trietoxisilan (ATS) şi dimetoxibis [3-(metilamino)propil] silan (DAS). Mecanismul adsorbţiei este lămurit prin proprietăţile termodinamice şi spectrele în IR. S-a constatat că pentru fiecare amină, cantitatea adsorbţiei ireversibile se găseşte în ordinea: iodură de metil — iodură de propil < clorură de propil < clorbenzen. Ea descreşte la creşterea temperaturii pretratamentului. Cu excepţia clorbenzenului, cantitatea adsorbţiei ireversibile este proporţională cu cantitatea de amină impregnată. Raporturile molare între adsorbţia ireversibilă de halogenură şi amina impregnată sînt mai mici de 2 şi se găsesc în ordinea DABCO > PPZ > HMTA > ATS > DAS.

ISHIKAWA, T., YAMAGAMI, N. şi KONDO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 12, dec. 1986, p. 3729—3733.

E.B.

Valorile pK_a ale aldehidelor simple determinate prin cinetica de clorurare. Pe baza cineticii de clorurare a acetaldehidei şi izobutiraldehidei s-au putut determina valorile pK_a ale aldehidelor libere (corectate pentru hidratare covalentă), şi anume $16{,}9 \pm 0{,}5$ şi, respectiv, $15{,}7 \pm 0{,}5$. Concordanţa bună a acestor valori cu cele obţinute prin alte metode demonstrează că metoda cinetică pentru determinarea pK_a la cetone poate fi extinsă pentru aldehide. În cazul izobutiraldehidei, tranziţia între o halogenare care determină viteza de reacţie şi o enolizare care determină viteza de reacţie se produce la valori ale $[OCl^-]$ care se situează în jur de 10^{-3}M pentru concentraţia ionilor hidroxid între 0,1 şi 1M. În cazul acetaldehidei, tranziţia se produce la valori mult mai ridicate ale $[OCl^-]$.

GUTHRIE, J. P. şi GOSSAR, J., Can. J. Chem., **64**, nr. 12, dec. 1986, p. 2470—2474.

T.S.

Extracţia cu solvent a paladiului (II) din acid clorhidric cu sulfură de triizobutilfosină. A fost efectuat un studiu cinetic cu privire la extracţia cu solvent a paladiului (II) din acid clorhidric cu sulfură de triizobutilfosfină în toluen, într-o celulă cu agitare. Pentru obţinerea de informaţii fundamentale necesare analizei datelor de cinetica extracţiei, au fost efectuate studii cu privire la solubilitatea în apă sau distribuţia la echilibru a extractantului între faza apoasă şi cea organică, echilibrul său de adsorbţie la interfaţă şi echilibrul de distribuţie a paladiului (II). Din echilibrul la distribuţie a paladiului (II) rezultă că paladiul (II) este extras sub formă de complex Pd: extractant în raport 1:1. Din distribuţia la echilibru şi din echilibrul la adsorbţia interfacială a extractantului rezultă că extractantul are o foarte mică solubilitate în apă şi o mare activitate interfacială, ceea ce dovedeşte importanţa reacţiei interfaciale la extracţia paladiului (II). Rezultatele experimentale cu privire la cinetica de extracţie sînt explicate prin modelul reacţiei interfaciale, considerîndu-se că substituţiile de ligand între extractantul adsorbit la suprafaţă şi aquatricloro- şi aquatetracloro-complecşii de paladiu (II) din faza apoasă sînt etape determinate de viteză. Constantele de viteză de extracţie obţinute experimental sînt în bună concordanţă cu cele calculate.

BABA, Y., OHSHIMA, M. şi INOUE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 12, dec. 1986, p. 3829—3833.

E.B.

Hidrogenarea 1,3-butadienei peste o membrană de paladiu. A fost efectuată hidrogenarea 1,3-butadienei peste o membrană de paladiu, la 100°C, pe două căi: 1) cu hidrogen care străbate membrana; 2) cu hidrogen care a fost amestecat în prealabil în faza gazoasă. La hidrogenarea cu hidrogen care străbate membrana, la presiuni de butadienă mai mari de 20 kPa, viteza de hidrogenare este aproximativ constantă şi egală cu viteza de străbatere a hidrogenului prin membrană. La presiunea de hidrogen de 40 kPa, viteza de hidrogenare variază liniar cu $\ln P_H$ cînd presiunea hidrogenului este mai mare de 35 kPa, ceea ce corespunde aproximativ cu presiunea minimă pentru formarea fazei β a paladiului, la temperatura de reacţie. Compoziţia produselor rămîne substanţial nemodificată şi selectivitatea pentru formarea butenelor este mai mare de 0,98. La presiuni ale butadienei mai mici de 20 kPa, viteza de hidrogenare este dependentă de presiunea butadienei. Viteza de străbatere a hidrogenului prin membrană, în timpul reacţiei, este aproximativ independentă de viteza de reacţie sau de presiunea butadienei. Ca urmare, presiunea hidrogenului nereacţionat din compartimentul reacţiei creşte la descreşterea vitezei de reacţie şi compoziţia produselor se modifică simţitor. La hidrogenarea cu hidrogen amestecat în prealabil, hidrogenarea se realizează pe membrana de paladiu în mod diferit, în funcţie de cele două faze ale membranei. Cînd membrana este formată din faza β a paladiului, adică atunci cînd presiunea hidrogenului este mai mare de 30 kPa, viteza de hidrogenare este proporţională cu presiunea butadienei. În cazul membranei în forma α, viteza de hidrogenare este proporţională cu presiunea hidrogenului şi independentă de presiunea butadienei. Diferenţele între vitezele de reacţie la cele două sisteme folosite pentru hidrogenarea butadienei poate fi explicată în modul următor. Pentru sistemul cu amestecarea prealabilă a hidrogenului în faza gazoasă, concentraţia atomilor de hidrogen pe suprafaţa catalizatorului este foarte mică, deoarece adsorbţia hidrogenului este afectată puternic de adsorbţia butadienei şi/ sau de reacţie. Pentru sistemul cu hidrogenul care străbate membrana, atomii de hidrogen sînt înlocuiţi din faza dizolvată în paladiu şi procesul de transfer de hidrogen prin interfaţă este afectat aproape de loc, deoarece reacţia nu este limitată de acest proces, ci de procesul de difuziune. Ca urmare, acoperirea cu hidrogen a suprafeţei este mult mai mare pentru al doilea sistem decît pentru primul, chiar la aceeaşi presiune a hidrogenului, şi reacţia are loc mai repede.

NAGAMOTO, H. şi INOUE, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 12, dec. 1986, p. 3925—3939.

E.B.

Reglarea polimerizării în emulsie a stirenului cu amestecuri de emulgatori anionic-neionic. A fost studiată polimerizarea în emulsie a stirenului folosind amestecuri formate dintr-un emulgator neionic — poli(oxietilen)hexaetil-eter, din seria BC-*n*, cu diferite balanţe hidrofil-hidrofob — şi un emulgator anionic — dodecilsulfat de sodiu, DSS, sau perfluoroctansulfonat de litiu, FOSLi. Influenţa amestecurilor de emulgatori asupra polimerizării în emulsie a stirenului a fost investigată prin măsurători de viteză de polimerizare, mărimea particulelor, masă moleculară şi distribuţia masei moleculare. S-a constatat că viteza de polimerizare se modifică în funcţie de balanţa hidrofil-hidrofob din seria BC-n; ea creşte considerabil la adăugare de DSS sau FOSLi, în cazul FOSLi pînă la anumită valoare, după care descreşte; nu depinde de cantitatea de stiren solubilizat în soluţia de amestecuri de emulgatori. Mărimile particulelor descresc sensibil la creşterea cantităţii de amestec de emulgator adăugat, mai ales de DSS. Masele moleculare ale polistirenului obţinut cu amestec de emulgator în soluţie sînt mai mari decît cele

obținute cu un singur emulgator. Distribuția maselor moleculare ale polistirenului obținut cu amestecuri de emulgatori este de asemenea mai mare decît în cazul polistirenului obținut cu un singur emulgator. Rezultatele obținute sînt discutate prin compoziția și densitatea de sarcină a micelelor mixte și a cantității de monomer (stiren) solubilizat în soluțiile de amestecuri de emulgatori.

KATO, K., KONDO, H., ESUMI, K. și MEGURO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 12, dec. 1986, p. 3741—3746.

E.B.

Similitudine între cinetica formală a unei reacții omogene de gaze și cea a creșterii unui cristal. Există o interesantă similitudine între cinetica formală a unei reacții omogene de gaze de tipul A → B și cea a creșterii de cristale: ambele procese sînt cinetic de ordinul doi, dacă concentrația sau suprasaturarea are o valoare scăzută, și de ordinul unu, la concentrație sau suprasaturare mare. Rațiunea acestei similitudini trebuie căutată în aceea că este vorba de procese compuse, care se realizează prin intermediul unor procese parțiale, succesive, trecînd printr-o stare critică, de „tranziție" („stare activată"), din care procesul poate continua în ambele direcții.

LISZI, J. și MAURANDI, V., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 1, ian. 1987, p. 1—3.

A.W.

Determinarea caracteristicilor de difuziune a catalizatorilor prin metodele cromatografiei de gaze. Transferul de masă influențează în mod decisiv desfășurarea proceselor catalitice eterogene în reactoarele industriale, fapt care face ca determinarea precisă a valorii coeficientului de transfer de masă să fie neapărat necesară pentru caracterizarea proceselor catalitice de transfer de masă în corpuri solide. Se prezintă o serie de aspecte legate de determinarea coeficienților de difuziune prin cromatografia de gaze. Se dă schema instalației de laborator utilizate în scopul arătat.

PETROV, L., STOIANOVA, J., KUMBILIEVA, K., DANCEVA, S., KOȚEV, N. și SOPOV, D., Him. Ind. (Sofia), nr. 2, febr. 1987, p. 64—67.

G.G.

Influența compoziției peliculei superficiale de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de descompunere a izopropanolului. S-a cercetat influența grupelor funcționale cu conținut de oxigen și a cationilor de Na^+, Cr^{3+}, Ni^{2+} și Cu^{2+}, prezenți în pelicula de pe suprafața cărbunilor activi asupra activității catalitice a cărbunilor în procesul de descompunere a izopropanolului. S-a stabilit că tipurile de cărbune activ care conțin în structura lor superficială centre acide catalizează procesele de deshidratare și dehidrogenare ale alcoolului. Astfel de centre acide pot fi grupele oxidice protogene acide (centre Brönsted), precum și ionii metalici acceptori de electroni (centre Lewis).

RYCHLICKI, G., Przem. Chem., 65, nr. 10, oct. 1986, p. 537—539.

G.G.

Metoda pentru producerea unui catalizator cu un conținut redus de paladiu pentru hidrogenarea benzinei de piroliză. S-a cercetat influența structurii suportului și a modului de depunere a metalului prețios (0,2—0,32% Pd) asupra activității și selectivității catalizatorilor utilizați în procesul de hidrogenare a benzinelor de piroliză. Experimentările s-au efectuat în condiții similare cu cele industriale. Depunerea paladiului s-a făcut prin două metode: 1) impregnarea întregului volum al granulei de suport; 2) depunerea unei pelicule fine de metal pe suprafața granulei. Cel de-al doilea procedeu permite reducerea cantității de metal prețios utilizate pentru impregnare. Pe baza datelor experimentale, a fost obținut un nou catalizator de paladiu, caracterizat printr-o activitate ridicată, selectivitate și stabilitate.

JELEAZKOVA, M., SARIEV, I., PENCEV, V. și SOKOLOVA, E., Him. Ind. Sofia, nr. 1, ian. 1987, p. 8—10.

G.G.

Coprelucrarea catalitică mixtă: Efectul tipului de catalizator și al succesiunii operațiilor. S-a evaluat importanța accesibilității, a concentrației și a tipului de catalizator în coprelucrarea cărbunelui cu reziduuri grele, prin examinarea modificărilor intervenite în plăcile de produs și în obținerea de produse înnobilate. S-au utilizat un catalizator industrial de hidrotratare ($NiMo/Al_2O_3$) sulfuri de metale (FeS_2 și MoS_2), un catalizator omogen (H_2S) și 4 săruri metalice de acizi organici solubile în ulei. Pulberea de $NiMo/Al_2O_3$, mai accesibilă, a favorizat o conversie mai ridicată și o înnobilare mai avansată decît extrudatele mai puțin accesibile. Precursorii de catalizatori solubili în ulei au prezentat o activitate mai mare pentru conversia de cărbune și producerea de ulei în reacția de coprelucrare, decît $NiMo/Al_2O_3$ sau pirita, la o concentrație echivalentă. S-au examinat plăcile de produs provenite din folosirea succesivă a catalizatorului în coprelucrarea în două etape, comparîndu-le cu rezultatele obținute din prelucrarea într-o singură etapă, în condiții comparabile.

CURTIS, C. W., TSAI, K.-J. și GUIN, J.A., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 1, ian. 1987, p. 12—18.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Dezoxigenarea soluțiilor și utilizările ei analitice. Articolul este o trecere în revistă a metodelor curente de dezoxigenare a soluțiilor. Sînt reliefate și unele din metodele noi, neconvenționale ale degazării. Metodologia de dezoxigenare este examinată cu referiri speciale la spectroscopia de luminescență, analiza electrochimică reductivă, cromatografia de lichide de înaltă performanță și cromatografia de lichide cu detecție electrochimică reductivă. Fiecare din aceste domenii ale chimiei analitice este examinată cu luare în considerație a: (1) efectelor adverse cauzate de prezența oxigenului dizolvat în probe și soluții și (2) a posibilității de aplicare a metodologiei curente de dezoxigenare la fiecare tehnică analitică.

ROLLIE, M. F., PATONAY, G. și WARNER, I. M., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 1, ian. 1987, p. 1—6.

A.W.

Determinarea cantităților mici de clor în materia primă și în monocristalele de bromură de mercur. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a clorului în cantități cuprinse între 10 p.p.m. și pînă la ordinul procentelor în bromura de mercur, HgBr, folosită pentru creșterea monocristalelor și în monocristalele finite. Metoda se bazează pe procedee gravimetrice pentru cazul concentrațiilor de peste 0,05% Cl și pe o nouă metodă fotometrică indirectă pentru concentrațiile mici de clor. Se descrie metoda de lucru și se dă schema aparaturii folosite pentru separarea prealabilă a clorului. Eroarea relativă a metodei, evaluată prin metode statistice, este de ±11% pentru determinările gravimetrice și, de asemenea, de ±11% pentru metoda fotometrică.

POKORNA, Z. și NOVAK, J., Chem. Prům., 37, nr. 2, febr. 1987, p. 76—79.

G.G.

Determinarea titanului cu 2-(5-clor-2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol în condiții de mare sensibilitate. I. Reacția dintre soluții apoase de Ti(IV) și 2-(5-clor-2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol, 5. ClDMPAP, dizolvat în etanol, produce aproape instantaneu și la diferite valori de *p*H, diverse specii de complecși. Pentru scopuri analitice, complexul selectat este cel format cantitativ la valori de *p*H de 4,7—5,8, prezentînd valori adecvate de absorbtivitate și deplasare batocromică. Stoichiometria complexului este reactant: Ti(IV)în raport molar de 3:1. Pe baza formării complexului a fost stabilită o metodă absorbțiometrică pentru determinarea Ti(IV). Variabilele experimentale ale acestei determinări sînt: domeniul de *p*H — 4,7—5,8; solvent — etanol-apă 55% (v/v); domeniul optim de concentrații — 0,05—0,7 p.p.m. Absorbția maximă a complexului este 580 nm, iar stabilitatea lui — cel puțin 5 min. Absorbtivitatea molară este 4,39 $dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}$ și senzitivitatea Sandell — 0,0011 $\mu g/cm^2$. Legea lui Beer este respectată pînă la 0,7 p.p.m. În condițiile experimentale necesare pentru complexare, reactantul reacționează de asemenea cu alți ioni de metale decît Ti(IV). Ca urmare, metoda pentru determinarea Ti(IV) a fost dezvoltată, găsindu-se căi pentru reducerea interferențelor

produse de unii anioni şi cationi. Metodologia dezvoltată a fost aplicată la două tipuri de probe: probe de sticlă optică şi probe de material ceramic.

MARINI, H. J., ANTON, R. I., BOERIS, M. S. şi OLSINA, R. A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 12, dec. 1986, p. 3951—3955. E.B.

Caracterizarea analitică a fracţiunii de acizi graşi din drojdii furajere. Drojdiile furajere produc aproape exclusiv lipide intercelulare. Numai cîteva tipuri de drojdii pot forma şi lipide extracelulare, adică lipide care trec în mediul de cultură. În studiul lor, autorii au urmărit să lămurească compoziţia amestecurilor foarte complexe de lipide intercelulare. Ei au folosit în acest scop cromatografia de gaze de înaltă performanţă, cu capilare, şi tratamente chimice aplicate probei native, cît şi corelaţii cromatografice structură-reţenţie pe bază de lungimi de catene echivalente. Prelucrarea probei de drojdie furajeră constă din etapele: saponificare, extracţia nesaponificabilelor, punerea în libertate a acizilor graşi şi metilarea acestora. Separarea esterilor metilici ai acizilor graşi în faze de polarităţi diferite a fost realizată prin cromatografie de gaze, cu diferite capilare de sticlă. Urmează identificarea, prin aplicarea unor tratamente chimice (hidrogenare şi bromurare) probei native şi aplicarea corelaţiilor structură-reţenţie. S-a constatat că toate probele de lipide cercetate conţin acizii palmitic, palmitoleic, oleic şi linolic drept componente principale, proporţia de compuşi nesaturaţi reprezintă circa 70% din acizii graşi total. În schimb, acizi graşi nesaturaţi cu catene ramificate şi număr impar de atomi de carbon sînt conţinuţi numai în proporţie mică în extractul lipidic. Acizi graşi cu mai mult de 20 atomi de carbon au fost identificaţi numai în domeniul urmelor.

PÖRSCHMANN, J., LIEBETRAU, L., WELSCH, TH. şi ENGEWALD, K., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 2, febr. 1987, p. 78—80. E.B.

Evaluarea calităţii uleiurilor de peşte comestibile prin tehnici de analiză termică. Pe baza exemplului analizei a 54 de probe de ulei de peşte comestibil s-a estimat utilitatea tehnicilor de analiză termică pentru controlul de calitate al uleiurilor de peşte, cît şi ca o metodă care face posibilă efectuarea unor teste permiţînd evaluarea stabilităţii acestor produse în procese tehnologice şi în cursul stocării lor. S-a stabilit existenţa unei strînse corelaţii lineare între valorile de temperatură corespunzătoare începerii descompunerii termice şi cele corespunzătoare unor pierderi în greutate de 1, 5, 15 şi 30% ale uleiurilor de peşte, înregistrate într-o atmosferă statică de aer, faţă de valorile densităţii, indicelui de refracţie şi ale indicilor de saponificare, de iod şi de aciditate. Se indică posibilitatea utilizării practice a ecuaţiilor de regresie pentru evaluarea gradului de înrăutăţire a uleiului de peşte pentru scopuri alimentare.

WESOLOWSKI, M., Fett Wiss. Technol. — Fat Sc. Technol., 89, nr. 3, mart. 1987 p. 111—116. A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Relaţiile molibdenului(VI) cu fenolul în soluţii concentrate de acid sulfuric. Reacţia molibdenului cu fenolul poate decurge în mai multe moduri, în funcţie de concentraţia molibdenului, fenolului acidului şi, de asemenea, de timpul de reacţie sau de metoda de preparare a soluţiei. În acid sulfuric 96%, Mo(VI) poate fi redus la Mo (V) adăugînd fenol solid la soluţie. În alte cazuri, molibdenul şi fenolul formează complecşi stabili sau instabili, în echilibru. În cazul în care fenolul este în exces, spectrul amestecului prezintă două benzi la aproximativ 600 şi 423 nm; prima, a cărei intensitate scade cu timpul, este atribuită formării unui complex instabil între fenol şi Mo(VI). La concentraţii aproximativ egale de molibden şi fenol, banda de la 423 nm nu apare; în schimb, se formează două benzi la 600 şi 470 nm, a căror absorbţie variază cu timpul, cu un punct isosbestic la 505 nm, bine definit. Complexul este instabil datorită sulfonării fenolului. În acid sulfuric 80%, molibdenul şi fenolul formează un complex stabil 1:1, care absoarbe la 480 nm; valoarea lui pK_s este $1{,}44 \pm 0{,}03$ la temperatura camerei.

MARCOVIĆ, D. A., VESELINOVIĆ, D. B. şi OBRADOVIĆ, M. V., Can. J. Chem., 64, nr. 12, dec. 1986, p. 2334—2337. T.S.

Îndepărtarea cromului, vanadiului şi molibdenului din soluţiile de saramură utilizate în electroliză. S-a stabilit experimental că purificarea de ionii de Cr, V şi Mo a soluţiilor de saramură folosite în electroliză, avînd o concentraţie de 300 g/l NaCl şi 40 g/l Cl_2 se poate face în mod eficient cu ajutorul unor adaosuri de sulfat feros, care, în mediu puternic alcalin, trece în hidroxid de fier, acesta din urmă avînd capacitatea de a îngloba impurităţile de metale grele. O absorbţie mai eficientă a impurităţilor are loc în prezenţa unui adaos şi de sulfit de sodiu. Au fost determinate experimental cantităţile optime de adaosuri necesare la temperatura de lucru a electrolizei industriale (80°C), care permit reducerea concentraţiei metalelor grele de la ordinul de zeci de miligrame la litru pînă la circa 2 mg/l.

TOKAROVA, V., MARECEK, J. şi KUBAT, C., Chem. Prům., 37, nr. 2, febr. 1987, p. 70—73. G.G.

Precipitarea discontinuă a acidului hexafluosilicic cu ajutorul soluţiilor apoase de sulfat de sodiu sau de clorură de sodiu. S-a cercetat, la scară de laborator, precipitarea discontinuă a acidului hexafluosilicic din soluţii avînd o concentraţie de 120 g/l H_2SiF_6 cu ajutorul unor soluţii apoase de 250 g/l Na_2SO_4 sau 300 g/l NaCl. Precipitarea s-a efectuat la temperatura de 20°C, sub, agitare mecanică. Pentru cele două variante de precipitare au fost determinaţi următorii parametri: randamentul reacţiei; cantitatea de Na_2SiF_6 dizolvată în soluţia-mamă după precipitare; puritatea şi granulaţia produsului finit; filtrabilitatea Na_2SiF_6 pe centrifugă. Rezultatele sînt apropiate pentru cazul precipitării Na_2SiF_6 cu Na_2SO_4 sau NaCl, însă folosind soluţii de Na_2SO_4 se obţin cristale de Na_2SiF_6 mai mari, cu o filtrabilitate mai bună.

SÖHNEL, O., VLK, J. şi SAHAJ, M., Chem. Prům., 37, nr. 2, febr. 1987, p. 73—76. G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Influenţa structurii stereochimice asupra proprietăţilor fizico-chimice ale polimerilor preparaţi prin polimerizare cu deschidere de ciclu a monomerilor heterociclici chirali. Se compară proprietăţile fizico-chimice ale polimerilor preparaţi prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a monomerilor heterociclici chirali cu compoziţii enantiomere diferite. S-au observat două moduri generale de comportare la produse cu un carbon monosubstituit în catenă: cînd grupa substituentă nu este voluminoasă, proprietăţile polienantiomerilor şi ale amestecului lor racemic sînt foarte asemănătoare; cînd substituentul este o grupă voluminoasă, de exemplu terţ-butil, multe proprietăţi (punct de topire, structură cristalină, solubilitate etc.) sînt foarte diferite pentru aceiaşi polimeri. Stereocopolimerii statistici corespunzători sînt amorfi. Pentru polimerii cu atomi de carbon asimetrici bisubstituiţi, sterocopolimerii statistici sînt cristalini şi comportarea lor de topire variază cu puritatea enantiomeră. În unele cazuri se constată o dependenţă strînsă a proprietăţilor mecanice şi biologice de puritatea enantiomeră a stereocopolimerilor.

SPASSKY, N., LEBORGNE, A. şi SEPULCHRE, M., Croat. Chem. Acta, 60, nr. 1, 1 mart. 1987, p. 156—171. A.W.

Reacţii de inserţie cu izocianaţi. — Posibilităţi de reacţie, cinetică, mecanisme. Sînt trecute în revistă reacţiile de inserţie ale izocianaţilor în legăturile C-N, C-O, C-S, Si-N, Si-O, Si-S, Si-P, P-N, P-O, P-M, B-C, B-N, B-O, B-S, B-Hal, Sn-N, Sn-O, Sn-S şi alte legături M-X. Constantele de viteză sînt cuprinse între limitele -10^{-6}—10^{3} $mol^{-1}s^{-1}$, adesea peste 10 $mol^{-1}s^{-1}$. Mecanismele de reacţie implică adesea echilibre înainte de etapa determinantă de viteză. Se observă ciclizări la heterocicluri cu N, uretdione şi izocianuraţi şi formare de carbodiimide, ca reacţii secundare. Expansiuni ale inelului deschid căi spre compuşi macrociclici. Inserţiile sînt importante în cataliza organo-metalică a reacţiilor izocianaţilor, la fel ca şi în sintezele catalizate de complecşi de metale şi astfel în numeroase procese industriale.

NOACK, R. şi SCHWETLICK, K., Z. Chem., 27, nr. 3, mart. 1987, p. 77—89. A.W.

Anhidride de acizi tiocarboxilici — o nouă clasă de agenţi de tioacilare. Anhidridele tiocarboxilice reprezintă o nouă clasă de reactivi valoroşi de tioacilare. În ultimul deceniu, ele au constituit obiectul unor cercetări tot mai intense, dar cu toate acestea utilizările lor sînt limitate, datorită instabilităţii lor parţiale remarcabile. Prepararea lor se realizează prin reacţii relativ simple. După începutul secolului nostru, primele încercări de preparare a tioanhidridelor au eşuat. Kato şi colab. au publicat pentru întîia oară izolarea şi caracterizarea de anhidride tiocarboxilice pure în 1976. Sînt schiţate următoarele căi de sinteză: adiţia de acizi ditionici la cetone, adiţia de acizi ditionici la izocianaţi, din ditioacizi şi diciclohexilcarbodiimide prin acilarea de ditiocarboxilaţi, disproporţionarea catalizată de baze a sulfurilor de acil (tioacil), excluderea de sulf din disulfuri şi sulfurarea cu reactiv Lawesson. După menţionarea principalelor proprietăţi fizico-chimice şi spectrale ale anhidridelor tiocarboxilice, se discută pe scurt cîteva reacţii chimice posibile, şi anume: tioacilări, reacţii de adiţie la grupe C= S, reducerea grupei C = S şi, transpoziţii. Pentru viitor se prevede utilizarea pentru tioacilări mai ales în domeniul substanţelor naturale, de exemplu la obţinerea tiopeptidelor.

MARTIN, A. A. şi BARNIKOW, G., Z. Chem., 27, nr. 3, mart. 1987, p. 90—95.

A.W.

Alchilarea, indusă de radiaţii, a unor derivaţi ai chinolinei cu alcool. Se descriu reacţiile de alchilare şi hidroxialchilare induse de radiaţii, de către alcooli, folosind derivaţi de chinolină drept derivaţi fundamentali ai piridinei. Iradierea cu raze γ a chinolinei şi derivaţilor ei, în acooli, conduce la alchilarea în poziţia 2 sau 4 din inelul piridinic. La aceste reacţii, un rol important revine radicalilor de hidroxialchil. În continuare au fost studiate reacţiile, induse de radiaţii, ale unor derivaţi de chinolină şi a 4-metilpirimidinei, în 2,2,2-trifluoretanol. Substituţia hidrogenului în inelele de piridină şi piperidină cu CF_2CH_2 — şi $CF_3CH(OH)$ — are loc cu randamente mici. Cauza acestor randamente mici este explicată prin formarea unor radicali.

SUGIMORI, A., YAMADA, T., ISHIDA, H., NOSE, M., TERASHIMA, K. şi OOHATA, N., Bull. Chem. Jpn., 59, nr. 12, dec. 1986, p. 3905—3909.

E.B.

Epoxidarea unor esteri de acizi graşi cu soluţie apoasă de peroxid de hidrogen în prezenţă de oxid de molibden — clorură de tributilstaniu pe catalizator de cărbune. Anterior, autorii au găsit că anumite alchene (ciclopentena, ciclohexena, ciclooctena, 1-octena şi 2-octena) pot fi epoxidate selectiv, cu randamente mari, în prezenţă de albastru de molibden, un tip de acizi micşti de Mo(V) şi Mo(VI), şi clorură de tributilstaniu pe cărbune. În prezenta lucrare, ei au aplicat sistemul catalitic pentru epoxidarea unor esteri de acizi graşi nesaturaţi (crucat, oleat, elaidat, 10-undecennoat, linoleat, 2-hexenoat şi 3-hexenoat de etil). Epoxidarea a fost efectuată cu soluţie apoasă 30% de H_2O_2, în propanol ca solvent, la 50°C, timp de 15 ore. S-a constatat că epoxidarea unor esteri de acizi graşi nesaturaţi în formă *cis* (crucat, oleat, linoleat) se efectuează cu randamente mai mari decît la cei în forma *trans*, ceea ce poate fi explicat printr-un efect steric. Esterul care include o dublă legătură terminală (10-undecenoat) dă randamente mai mici la epoxidare decît esterii cu duble legături interioare. Esterii care includ o dublă legătură în vecinătatea grupei carbonil (2-şi 3-hexanoaţi) nu pot fi epoxidaţi. Ţinînd seamă că în industria materialelor plastice se folosesc derivaţi de acizi graşi nesaturaţi drept plastifianţi, s-a efectuat epoxidarea unor uleiuri vegetale (ulei de rapiţă, de măsline, de soia, de porumb, de sămînţă de bumbac şi de in) cu soluţia apoasă 30% de H_2O_2, în prezenţa sistemului catalitic oxid de molibden — clorură de tributilstaniu — cărbune. La oxidarea uleiului de soia şi a erucatului de etil s-a constatat o creştere liniară a oxigenului oxiranic în funcţie de timpul de reacţie, pînă la valorile 5,6, respectiv 3,0%. Uleiurile vegetale cercetate au, după epoxidare, conţinuturi de oxigen oxiranic variind între 5,3 şi 3,5%.

ITOI, Y., INOUE, M. şi ENOMOTO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 12, dec. 1986, p. 3941—3943.

E.B.

Etoxiquin — prezentarea indicelui de refracţie şi a unora din datele sale spectrale. O probă comercială a antioxidantului 1,2-dihidro-6-etoxi-2,2,4-trimetilchinolină (etoxiquin) a fost purificată prin distilare în vid avansat. În felul acesta s-a obţinut etoxiquin pur a cărui analiză elementară a dat rezultate care au coincis cu cele calculate s-au determinat indicele său de refracţie, precum şi spectrul ^1H RMN, spectrul în UV şi absorbtivităţile molare. Aceste date permit confirmarea purităţii unor probe date.

KONING, A. J., de Fatt Wiss. Technol. — Fat Sc. Technol., 89, nr. 3, mart. 1987, p. 103—106.

A.W.

Agenţi tensioactivi neionici, cu spumare slabă, biologic degradabili. Etoxilaţii de polioli, alcooli graşi, cît şi de amine pot fi transformaţi prin tratare cu halogenuri de alchil în eterii corespunzători (eteri micşti). Produse similare se mai obţin şi prin reacţia etoxilaţilor cu epoxizi de α-olefine (hidroxieteri micşti). Eterii micşti, respectiv hidroxi-eterii micşti, s-au dovedit a fi antispumanţi valoroşi la curăţirea buteliilor şi în dispersii de polimeri. Asemenea agenţi tensioactivi blocaţi terminal, neionici ($R(OCH_2CH_2)nR'$) sînt uşor biodegradabili, ceea ce îi face indicaţi ca antispumanţi în sectorul alimentar şi de băuturi.

PIORR, R., HÖFER, R., SCHLÜSSLER, H.-J. şi SCHMID, K.-H., Fett. Wiss. Technol. — Fat Sc. Technol., 89, nr. 3, mart. 1987, p. 106—111.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Procedee cu membrană în controlul mediului înconjurător. Osmoza inversă şi ultrafiltrarea sînt procese aplicate pentru separarea şi concentrarea unor amestecuri lichide, la care forţa motoare pentru componenta ce permează este o diferenţă transmembranică de presiune. Ultrafiltrarea lucrează la diferenţe de presiune de 2—10 bar, pe cînd osmoza, funcţie de presiunile osmotice ale soluţiilor brute care trebuie separate, lucrează la diferenţe de presiuni de 10—80 bar. Stadiul tehnicii este marcat, de exemplu, de prelucrarea unor emulsii de ulei de răcire a sculelor aşchietoare prin ultrafiltrare şi obţinerea apei potabile din apă de mare prin osmoză inversă. Noi şi interesante aplicaţii ale acestor două procese pot fi aşteptate în protecţia mediului înconjurător şi în tratarea efluenţilor rezultaţi din procese. Întrucît procedeele cu membrană reprezintă un domeniu care cuprinde procese foarte diferite, foarte diferite sînt şi membranele necesare pentru realizarea acestor procese. În articol sînt discutate structura, materialele şi capacităţile diferitelor membrane şi caracterizarea acestora. Două puncte esenţiale contribuie ca procedeele cu membrană să devină deosebit de interesante în domeniul prelucrării apelor reziduale provenite din proces: construcţia modulară, deoarece permite o integrare a instalaţiei cu membrană în procesul de producţie, la orice capacitate a instalaţiei; posibilitatea de a separa substanţe valoroase şi a le reconduce în proces. Se raportează rezultatele obţinute la experienţe cu efluenţi din proces sau ape reziduale: ape de drenare depozitate, prelucrarea unor ape de procese din industria piscicolă, prelucrarea unor ape reziduale din producţia de Nylon 6, în vederea recuperării ε-caprolactamei, separarea unor amestecuri organice cu ajutorul unui strat selectiv la ultrafiltrare, procedeu aplicat în petrochimie, prelucrarea unor ape reziduale care conţin solvenţi. Aceste exemple demonstrează că procedeele cu membrană sînt într-adevăr economice şi pot contribui la rezolvarea problemelor, însă în majoritatea cazurilor dau rezultate optime numai atunci cînd sînt combinate cu alte procedee de separare, convenţionale, ca de exemplu evaporarea.

RAUTENBACH, R. şi JANISCH, I., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 3, mart. 1987, p. 187—196.

E.B.

Cu privire la modelarea procesului de floculare, dintr-un punct de vedere fizic. IV. Cercetări asupra stabilităţii flocoanelor în flux Couette turbulent. La modelarea stării de echilibru la flocularea în flux turbulent au fost cercetate corelaţii între mărimea superioară a flocoanelor şi parametrii de proces. În prezenta lucrare, autorii au cercetat asemenea corelaţie în cazul unui sistem de model simplu. Cercetările de floculare au fost efectuate cu bile de sticlă monodisperse într-un flux

turbulent produs într-o aparatură specifică Couette, folosind drept agent de floculaţie clorură de magneziu cît şi polimeri organici. În stare staţionară, au fost găsite corelaţii între mărimea superioară a flocoanelor şi regimul reactantului (electrolit anorganic şi polimer organic), disipaţia de energie în flux turbulent şi mărimea particulelor primare. Influenţa regimului de reactant asupra mărimii superioare a particulelor poate fi sesizată în model numai prin forţele de aderenţă care acţionează între particulele primare.

IVANAUSKAS, A., NEESSE, TH., SEIFERT, G. şi GRAICHEN, K., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 2, febr. 1987, p. 60—63.

E.B.

Determinarea vitezei minime de lucru a gazului în aparatele cu pat fluidizat la presiuni şi temperaturi ridicate. Au fost deduse ecuaţiile generalizate necesare pentru determinarea vitezei minime de lucru a gazelor în aparatele de fluidizare care funcţionează la presiuni şi temperaturi ridicate. S-au stabilit relaţia matematică care exprimă legătura dintre valorile parametrilor necesari pentru determinarea caracteristicilor principale ale patului fluidizat la presiune atmosferică şi la presiuni ridicate. Aceeaşi relaţie poate fi utilizată pentru determinarea viscozităţii gazului la presiuni ridicate pe baza valorilor viscozităţii la presiune atmosferică.

MITEV, D., şi RUSEV, D., Him. Ind. (Sofia), nr. 1, ian. 1987, p. 11—12.

G.G.

Analiza extracţiei lichide pentru sisteme hidrometalurgice:sistemul sulfat feric-ß-alchenil-8-hidroxichinolină/xilen. S-a simulat performanţa unui extractor hidrometalurgic cu flux continuu şi rezervor cu agitare. Pentru simulări s-au utilizat două modele: un model fără interacţiune, bazat pe bilanţuri macroscopice de materiale şi un model cu interacţiune reprezentînd un tratament stocastic al hidrodinamicii microscopice a dispersiei. Modelele cuprindeau expresii de echilibru şi de cinetică intrinsecă ale sistemului chimic de interes hidrometalurgic; sulfat feric-ß-alchenil-8-hidroxichinolină. Comparaţia dintre previziunile modelului şi rezultatele experimentale indică că modelul cu interacţiune este mai precis decît modelul fără interacţiune. Totuşi, modelul fără interacţiune, simplu sub aspectul calculelor, poate fi utilizat pentru a obţine o primă aproximare a performanţei extractorului, în special cînd efectele de amestecare între picături nu sînt importante.

SAVASTANO, C. A., BAPAT, P. M., LEE, CH.-K şi TAVLARIDES, L., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 1, ian. 1987, p. 117—124.

A.W.

Utilizarea uscătoarelor cu pulverizare drept reactoare polifazice gaz-lichid. S-a propus folosirea unui uscător industrial cu pulverizare drept reactor pentru efectuarea unui proces de absorbţie simultan cu o reacţie chimică. Procesul cercetat a fost absorbţia dioxidului de sulf din gazele reziduale simultan cu reacţia acestuia cu hidroxidul de calciu, conţinut într-o suspensie apoasă. S-a urmărit cinetica procesului arătat şi s-a stabilit că aplicînd procesul de absorbţie concomitent cu o reacţie chimică într-un utilaj adecvat (uscător cu pulverizare) se poate realiza o desulfurare practic totală a gazelor cu conţinut de SO_2.

PASIUK-BRONIKOWSKA, W. şi SOKOLOWSKI, A., Przem. Chem., 65, nr. 10, oct. 1986, p. 528—532.

G.G.

Granularea în diferite tipuri de malaxoare de mare viteză. Avînd în vedere că malaxoarele de mare viteză se utilizează pe scară largă în industria farmaceutică, s-a studiat granularea fosfatului dicalcic în nouă malaxoare de mare viteză, de diferite mărimi, variind între 5 şi 300 litri, utilizîndu-se relativ aceeaşi cantitate de liant. Această substanţă s-a ales ca model în vederea elucidării posibilelor diferenţe în capacitatea malaxoarelor de a densifica granulele (ca urmare a faptului că granulele de fosfat dicalcic sînt foarte sensibile la variaţia condiţiilor în care are loc desfăşurarea procesului) şi a efectelor construcţiei acestor malaxoare asupra timpului de umectare a masei de granulat. În faza de umectare a masei de granulat s-a constatat că cea mai mare viteză de creştere a granulei s-a obţinut în cazul utilizării de malaxoare de mare viteză. În cazul vitezelor scăzute de rotaţie, în timpul distribuţiei lichidului au apărut conglomerate de material, ceea ce nu a avut loc dacă s-au utilizat malaxoare de mare viteză sau dacă au apărut, s-au sfărîmat după primele minute ale operaţiei. În testările fără pulverizare, s-au înregistrat, grafic, curbe similare; totuşi, cantitatea de conglomerate la sfîrşitul alimentării cu lichid a fost ceva mai mare şi distribuţia lichidului la viteze scăzute ale agitatorului mai eterogenă. Aceste rezultate au condus la concluzia că pulverizarea este necesară în vederea obţinerii unei creşteri controlate, a granulei cînd se utilizează malaxoare cu viteză scăzută în timpul adăugării de lichid.

SCHAEFER, T., BAK, H. H., JACGERSKON, A., KRISTENSEN, A., SVENSSON, J. R., HOLM, P. şi KRISTENSEN, H. G., Pharm. Ind., 48, nr. 9, sept. 1986, p. 1083—1086.

M.M.

Experienţa practică cu o combinaţie de osmoză inversă/operaţiune continuă cu schimbători de ioni, pentru producţia apei de uz farmaceutic. Se prezintă sistemul prin care apa potabilă se poate transforma în apă demineralizată de uz farmaceutic. Examinarea şi evaluarea diferitelor procese a condus la aplicarea unui procedeu combinat dintr-o osmoză inversă cu o operaţie continuă cu schimbători de ioni, care s-a dovedit a fi cea mai favorabilă datorită: costurilor scăzute operaţionale; unei contaminări minime microbiene (operaţia cu schimbători de ioni minimalizînd recontaminarea); concentraţiei scăzute de sare în apa reziduală; utilizării optime a regenerărilor chimice; rezultatelor favorabile obţinute în evaluarea posibilelor riscuri. Apa demineralizată utilizată în industria farmaceutică (drept component al preparatelor farmaceutice nesterile, în producţia de intermediari, pentru spălări, în producţia reactivilor analitici şi pentru analiză, ca material de bază pentru apa necesară soluţiilor parenterale, pentru aplicaţii tehnice, cum ar fi generarea de vapori sau umectarea aerului) s-a putut obţine prin respectivul sistem, care cuprinde cele două procese: prin osmoza inversă (în cadrul căreia apa este pompată prin membrane semipermeabile producînd apă pură) substanţele dizolvate şi coloidale sînt reţinute într-o soluţie mai concentrată, care se produce în acelaşi timp; prin operaţiunea continuă cu schimbători de ioni sînt îndepărtate răşinile abrazive din apa demineralizată. Apele reziduale rezultate din operaţiunea cu schimbători de ioni sînt conduse într-o instalaţie de neutralizare, trecînd prin cisterne de preamestecare, fiind ulterior neutralizate şi controlate prin valorile *p*H-ului. O atenţie deosebită s-a acordat creşterii bacteriologice, demonstrîndu-se că, în condiţiile unor operaţiuni extensive, se poate totuşi menţine contaminarea microbiană la nivele reduse.

SETZ, W., Drugs, Ind., 30, nr. 1, ian.-febr.-mart. 1987, p. 24—34.

M.M.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Dispozitiv cu neutroni pentru determinarea concentraţiei acidului sulfuric. A fost experimentat un nou dispozitiv cu neutroni pentru determinarea concentraţiei acidului sulfuric între limitele 60—100% H_2SO_4. În principiu, noua metodă radiometrică se bazează pe procesul de punere în libertate de către atomii de hidrogen a neutronilor rapizi. Concentraţia atomilor de hidrogen fiind corelată direct cu concentraţia acidului sulfuric, valoarea concentraţiei H_2SO_4 poate fi determinată practic direct, cu o precizie de 0,5—0,15%. Se dă schema aparatului. Metoda descrisă poate fi utilizată pentru automatizarea procesului tehnologic de fabricare a H_2SO_4.

MACHAJ, B., MIROWICZ, J., şi KAMINSKI, A., Przem. Chem., 65, nr. 10, oct. 1986, p. 518—521.

G.G

Utilizarea tehnologiilor plasmochimice în producţia chimică de mic tonaj. Se prezintă rezultatele experimentale obţinute în sinteza plasmochimică a diferitelor materiale ca: oxizii metalici, nitruri, pigmenţi, catalizatori. Se arată că, variind parametrii de lucru ai procesului plasmochimic (temperatura, durata, viteza de tratare), se pot varia între limite largi caracteristicile fundamentale ale produselor sintetizate (gradul de dispersie, suprafaţa specifică, puritatea, culoarea, activitatea chimică şi catalitică, defectele structurale ş.a.). Se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale unui mare număr de compuşi obţinuţi în reactoare plasmochimice şi se dă schema de principiu a instalaţiei folosite.

VISOKOV, G., Him. Ind. (Sofia), nr. 1, ian. 1987, p. 36—51. G.G.

Influenţa condiţiilor de fabricare a fluorurii de aluminiu hidratate asupra structurii ei cristaline. S-a cercetat influenţa impurităţilor prezente în materiile prime (acidul hexafluosilicic şi hidroxidul de aluminiu) asupra caracteristicilor fizico-chimice ale produsului finit — $AlF_3.xH_2O$ — precum şi asupra proceselor de cristalizare şi filtrare ale fluorurii de aluminiu hidratate. S-a stabilit că prezenţa în hidroxidul de aluminiu a unor faze cu conţinut de SiO_2 şi impurificarea cu fosfaţi a acidului hexafluosilicic se reflectă în mod negativ asupra duratei şi randamentului procesului de filtrare a $AlF_3 \cdot xH_2O$. De asemenea s-a stabilit că prezenţa în masa de reacţie a unui exces de H_2SiF_6 liber duce la formarea unor microcristale greu filtrabile de $AlF_3.xH_2O$.

KRYSZTAFKIEWICZ, A., MAIK, M., MIEDZINSKI, M., BLASZCZAK, J. şi RAGER, B., Przem. Chem., 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 616—618.

G.G.

Cu privire la adecvarea cocsurilor din cărbuni bruni pentru obţinerea de cărbune activ. Pentru purificarea apelor potabile, se necesită din ce în ce mai intens folosirea de cărbune activ. În R.D.G., tehnologia activării cu gaz a cărbunilor bruni se bazează pe procedeul convenţional cu cuptor rotativ, proces costisitor datorită costurilor mari de investiţii, la putere specifică mică. Uneori trebuie să se adauge auxiliari de activare pentru accelerarea procesului şi asigurarea parametrilor de calitate. Ca urmare a necesarului crescînd de cocs, atenţia în R.D.G. a fost îndreptată spre cărbunele brun cu conţinut de sare, ca materie primă, şi spre procedeul cu pat fluidizat, ca alternativă pentru procedeul cu cuptor rotativ. În articol sînt prezentate rezultatele obţinute la investigaţii comparative efectuate cu diferiţi cărbuni bruni în pat fluidizat. Testările au fost efectuate cu: cocs din cărbune brun obţinut industrial la temperatură ridicată; cocs de temperatură medie obţinut din brichete de cocsificare, în retortă; cocs de temperatură medie din cărbune brun cu conţinut de sare, obţinut din brichete presate hidraulic în laborator, prin degazeificare. Din compararea rezultatelor obţinute la activare se pot trage următoarele concluzii: Faţă de cocsul de temperatură înaltă, cocsul de temperatură medie (temperatură de cocsificare — circa 700°C) reprezintă o materie primă mai favorabilă pentru obţinerea unui cărbune activ mai eficient la adsorbţie, cu randamente mari. Favorabil pentru necesarul de energie este capacitatea superioară de reacţie a cocsului de temperatură medie, ceea ce conduce la realizarea unui randament spaţiu-timp identic la o temperatură de reacţie mai mică. Cocsul de temperatură medie din cărbuni bruni cu conţinut de sare prezintă premize mai bune pentru realizarea unei calităţi superioare şi unor randamente mai bune ale produselor activate. La folosirea de cocs din cărbune brun cu conţinut de sare în reactoare cu pat fluidizat nu există pericol de zgurificare, din cauza mişcării turbulente a particulelor, pînă la temperaturi de circa 1000°C.

KLOSE, E. şi HESCHEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 2, febr. 1987, p. 70—74.

E.B.

Gazeificarea cărbunelui. Marile rezerve mondiale de cărbune probează rolul important pe care îl va avea în viitor în furnizarea energiei în multe ţări. În comparaţie cu alţi combustibili, cum sînt gazele naturale şi petrolul, utilizarea cărbunelui pune probleme speciale legate de transport, conţinutul de substanţe minerale şi compuşi cu sulf şi clor. Gazeificarea cărbunilor constituie o opţiune pe termen lung de înlocuire a surselor de gaze naturale prin producerea SNG (Substitute Natural Gas). Sînt descrise principiile generale ale procesului de gazeificare şi particularităţile procedeului elaborat de British Gas. Se prezintă de asemenea posibilităţile combinării procesului cu generarea de energie electrică, transformarea în produse chimice a gazului sau hidrogenarea cărbunelui.

BORRILL, P. A. şi WILD, K. R., Gas. Eng. Manag., 27, nr. 11, ian. 1987, p. 6—11.

T.S.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Solubilitatea şi cristalizarea acidului ascorbic în apă. Cristalizarea acidului ascorbic (vitamina C) din soluţii apoase se face uzual în mod discontinuu şi cuprinde un număr relativ mare de operaţii, precum şi o durată de lucru îndelungată peste 100 de ore). În vederea îmbunătăţirii procesului tehnologic de fabricare a vitaminei C, s-a cercetat sistemul acid ascorbic—apă, în intervalul de temperaturi 308,5—343,5 K, punîndu-se în evidenţă domeniul de metastabilitate din sistem. S-a stabilit că soluţiile apoase de acid ascorbic se caracterizează prin valorile mari ale maximului de suprarăcire, cuprinse între 10 şi 40 K, în funcţie de temperatura de lucru şi de viteza de răcire. S-au determinat parametrii cinetici ai procesului de formare a germenilor de cristalizare în soluţiile apoase de acid ascorbic.

MATYNIA, A. şi WIERZBOWSKA, B., Przem. Chem., 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 613—615.

G.G.

Studii asupra comprimării directe a preparatelor farmaceutice. În vederea stabilirii influenţei lubrifianţilor asupra proprietăţilor fizice ale comprimatelor, în principal asupra dezagregării şi dizolvării, precum şi a influenţei forţei de compresie aplicată şi stocării în condiţii uscate şi la temperatura camerei, s-au preparat direct comprimate de pancreatină,. Ca substanţe auxiliare de comprimare s-au utilizat Avicel PH 102 (celuloză microcristalină), Poliplasdone XI, stearat de calciu, stearat de magneziu, poliglicol 20 000 (PEG), Fluon (politetrafluoretilenă) şi talc. S-a studiat eficienta lubrifianţilor utilizaţi (capacitatea de reducere a efectului destructiv al energiei termice eliberate ca funcţie a forţelor de frecare în timpul comprimării) asupra activităţii enzimatice, asupra dezagregării şi dizolvării, precum şi a condiţiilor de stocare asupra acestor parametri, ajungîndu-se la următoarele concluzii: a) Prezenţa lubrifiantului în comprimat ar trebui să inducă efecte ulterioare asupra proprietăţilor comprimatului; cele mai îndepărtate sînt dezagregarea şi dizolvarea care, pe scară largă, determină biodisponibilitatea ingredientelor active. Fluonul, talcul şi PEG-20000 au avut efecte negative mai reduse asupra proprietăţilor comprimatelor decît stearaţii. b) Proprietăţile fizice ale probei de pancreatină utilizată afectează caracteristicile finale ale comprimatelor, în mod diferit. c) Forţele mai mari de compresie induc prelungirea atît a timpului de dezagregare cît şi a celui de dizolvare. Totuşi, s-a stabilit că trebuie să aibă loc un compromis între proprietăţile mecanice şi caracteristicile comprimatelor, printr-o forţă minimă de compresie. Stocarea comprimatelor la temperatura camerei, timp de 6 luni, a inhibat eliberarea enzimelor la diferite grade, potrivit cu timpul de lubrifiant utilizat: stearaţii au indus cel mai mare raport de forţă (R), comprimatele conţinînd talc au inhibat valorile R minime, iar comprimatele conţinînd PEG şi Fluon au prezentat valori intermediare.

GRAF, E., FAWZY, A. A. şi NADA, A., Pharm. Ind., 48, nr. 9, sept. 1986, p. 1090—1094.

M.M.

Studiul disponibilităţii celulozei microcristaline în fabricaţia comprimatelor de fenobarbital. Lucrarea a cuprins mai multe obiective, între care studierea influenţei exercitate de celuloză, microcristalină, celuloză microcristalină şi lactoză, celuloza microcristalină şi amidon de porumb asupra parametrilor fizico-chimici ai comprimatelor obţinute. Ca liant solid în fabricaţia comprimatelor de fenobarbital, s-a utilizat celuloza microcristalină Heweten 40® şi s-a constatat că punctul de liere al granulelor Heweten produce o rezistenţă mecanică corespunzătoare a comprimatelor numai la o forţă mare de compresie. Pe de altă parte, viteza de dizolvare a substanţei active scade pe măsura creşterii rezistenţei mecanice. Pentru mărirea acestui din urmă parametru, s-a utilizat amidon de porumb. Între tensiunea la rupere şi forţa de compresie s-a găsit că există o relaţie liniară, constatată de asemenea, între viteza de dizolvare şi tensiunea la rupere a comprimatelor obţinute cu Heweten 40.

PINTYE-HÓDI, K. şi SZABÓ-RÉVÉSZ., Pharm. Ind., 48, nr. 9, sept. 1986, p. 1079—1082.

M.M.

Amestecarea dispersiilor apoase de polimetacrilat pentru acoperirea medicamentelor. Dispersiile apoase ale copolimerilor acidului metacrilic cu proprietăţi anionice pot fi amestecate împreună şi sînt, de asemenea, miscibile cu dispersii ale esterilor metacrilici neutri, în orice proporţie. Astfel de amestecuri au prezentat o temperatură de formare a peliculei de acoperire redusă, învelişul sub formă de film fiind în acest caz mai moale şi cu o solubilitate gradată în fluidul biologic. Dispersiile de polimetacrilat cationice hidrofile, sînt de asemenea, miscibile cu fiecare altă dispersie neutră inclusă. Pentru stabilizare se recomandă adăugarea de emulgatori. Aceste învelişuri sub formă de peliculă amestecate, au prezentat o permeabilitate independentă de valorile de *p*H. Dispersiile anionice pot fi amestecate în cantităţi limitate pentru a da dispersii polimetacrilice hidrofile, dacă se adaugă o soluţie de copolimer al acidului metacrilic sub formă de sare şi un emulgator. Prelucrarea amestecurilor de dispersie nu este influenţată la o conglomerare redusă a particulelor de latex, iar formarea peliculei şi proprietăţile acestuia sînt îmbunătăţite prin prezenţa unui polimer moale. Prezenţa unui polimer dur poate duce la obţinerea unei pelicule eterogene. Asemenea învelişuri sub formă de peliculă pot fi straturi de protecţie şi membrane de bază în condiţionarea medicamentelor cu eliberare controlată. Cu ajutorul amestecurilor de disperise, modul de eliberare a substanţei active poate fi modificat, datorită proprietăţilor învelişurilor sub formă de peliculă, care conţin polimeri şi, poate fi adaptat cerinţelor farmacocinetice.

LEHMANN, K. şi DREHER, D., Pharm. Ind., 48, nr. 10, oct. 1986, p. 1182—1183.

M.M.

Conţinutul de ingrediente active din produsele medicinale. La analiza unor serii de şarje industriale de produse finite medicamentoase, s-au constatat variaţii în concentraţia de substanţe active datorită atît procesului de fabricaţie cît si metodei analitice. Valoarea reală a seriei s-a determinat prin variaţia de proces şi s-a observat valoarea prin variaţia de proces şi prin variaţia analitică. Fără erorile analitice, ca urmare a controlului de admitere, ar treui să se respingă toate seriile cu valori în afara limitelor ferme şi să se admită alte serii; de exemplu: distribuţia valorilor reale ar trebui să fie separată vertical la limitele ferme. Efectul controlului de admitere, la diferitele relaţii dintre σ_e şi σ_b, s-a ilustrat prin simularea distribuţiilor valorilor reale înainte şi după admitere. Simulările au demonstrat că în cazul în care σe este mic în relaţie cu σ_b, valorile reale s_d pentru seriile eliberate descresc pe măsura creşterii valorii D. Cînd σ_e este mare în relaţie cu σ_b, distribuţia valorilor reale pentru seriile eliberate este aproape neafectată prin restrîngerea limitelor ferme. Cînd σ_e este important, ar trebui să se considere două tipuri de erori ferme: 1 serii cu valori reale cuprinse în limitele reglementare sînt respinse; 2) serii cu valori reale cuprinse în limitele reglementare sînt acceptate. S-au analizat şi calculat limitele reglementare σ tot la o serie de ingrediente active din produsele medicinale: oxazepan, bisacodyl, emepronum, nitrofurantoin, hidrocortizon, propiomazin, ciancobalaminu, hormon uman de creştere. În ţările membre ale Pieţei comune, pentru conţinutul în ingrediente active al produselor medicamentoase, se prevede un maximum de deviaţii admise de $\pm 5\%$.

NILSSON, G., TÖRNBLOM, F., KARLEN, B. şi SPROSS, B., Pharm. Ind., 48, nr. 4, apr. 1986, p. 383—387.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Prelevarea automată pe flux a hidrocarburilor lichide. Sînt prezentate regulile internaţionale de prelevare automată pe flux a probelor, stabilite prin standardul ISO 3171, aplicabile la vînzarea, cumpărarea şi transportul hidrocarburilor lichide. Se descriu aparatele şi modul de operare pentru obţinerea de probe acceptabile. Metodele de calcul pot fi aplicate pentru prezicerea şi verificarea omogenităţii apei în petrol, una din condiţiile indispensabile pentru operaţia de prelevare. Se fac recomandări practice pentru utilizatori, pe baza datelor teoretice şi a experienţelor pratice.

HAYWARO, P., Riv. dei Comb., 40, nr. 11—12, 1986, p. 315—337.

T.S.

Caracterizarea cu metode instrumentale a bitumurilor extrase cu solvenţi. S-a studiat influenţa solventului de extracţie asupra caracteristicilor bitumurilor cu ajutorul tehnicilor vîscozimetrice, cromatografiei de gaze şi calorimetrice. Cromatografia de gaze se dovedeşte utilă pentru determinarea solventului rezidual în bitum, în timp ce prin vîscozimetrie s-a observat efectul concentraţiilor reduse de solvent din bitum asupra vîscozităţii. Determinările de viscozimetrie şi calorimetrie diferenţială asupra bitumurilor tratate cu solvenţi evidenţiază unele diferenţe faţă de bitumurile netratate.

BALDASSARRI, L. T. şi alţii, Riv. dei Comb., 40, nr. 11—12, p. 307—314.

T.S.

Volatilitatea benzinei. Diminuarea conţinutului de plumb şi limitarea conţinutului de benzen în benzine are consecinţe importante pentru industria petrochimică. Realizarea cifrei octanice necesită prelucrarea mai severă în procesele de reformare şi cracare. Mărirea cifrei octanice determină utilizarea de componente uşoare, iar adaosurile de butani, izomerizat, MTBE şi alcooli măresc şi mai mult volatilitatea. Reducerea consumului de combustibil prin proiectarea unor motoare mai mici şi mai puternice are ca efect ridicarea temperaturii în compartimentul motor. Astfel volatilitatea carburantului devine o problemă serioasă. Se descriu criteriile pentru caracterizarea volatilităţii şi a performanţelor în anotimpul cald. Se apreciază necesară stabilirea de metode noi de caracterizare a volatilităţii la temperaturi ridicate şi, în acelaşi timp, o limitare a temperaturii de către constructorii de motoare.

Von ECKER, A., Erdöl Erdgas Kohle, 103, nr. 2, febr. 1987, p. 78—81.

T.S.

Procese de hidrogenare a reziduului distilării sub vid a ţiţeiului. Dacă se urmăreşte utilizarea reziduului distilării sub vid a ţiţeiului pentru satisfacerea cerinţelor crescînde de carburanţi, trebuie aplicate procese de conversie. Printre procesele de conversie, tehnologiile de hidrogenare sînt de o importanţă deosebită. Procesele de hidrogenare a reziduului de la distilarea sub vid sînt trecute în revistă de autori şi evaluate sub aspectele următoare: metode şi parametri tehnologici, criterii privind calitatea materiilor prime, date privind randamentele, indici de consum, capacităţi, gradul de răspîndire, costuri de investiţie, adaptabilitate la schema de prelucrare a ţiţeiului.

BATTANCS, GY., TEGYEY, A., TORMA, A. şi TÖÖS, I., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 1, ian. 1987, p. 4—13.

A.W.

APE REZIDUALE

Factorii care influenţează concentraţia cadmiului în apele reziduale. S-au cercetat factorii care influenţează concentraţia finală a cadmiului în apele reziduale provenite din instalaţiile pentru tratarea superficială a metalelor. S-a stabilit legătura dintre concentraţia cadmiului în soluţiile reziduale după tratarea acestora şi concentraţiile iniţiale ale fierului şi ale alcaliilor în soluţii. Pe baza datelor statistice au fost stabilite condiţiile care favorizează o îndepărtare avansată a cadmiului.

VOJTAS, B. şi SRAMKO, T., Chem. Prům., 37, nr. 2, febr. 1987, p. 98—101.

G.G.

PROTECŢIA MUNCII

Aspecte de securitate la controlul proceselor. Ingineria instalaţiilor, ingineria proceselor şi controlul proceselor înconjoară ca un inel protector nucleul procesului chimic propriuzis. Toate trei discipline contribuie la securitatea producţiei. Indiferent de disciplină, inginerul are datoria permanentă ca la proiectarea, construirea şi funcţionarea instalaţiilor să urmărească o îmbunătăţire a securităţii şi să facă totul ca să evite perturbări sau cazuri de perturbări şi să înlăture pericole sau daune pentru oameni şi mediul înconjurător. Pentru aceasta, sistemele moderne de dirijare şi control

oferă posibilităţi cu totul noi, pentru a se putea realiza un maxim de securitate. Pe de altă parte, necesarul de securitate în ingineria controlului de procese conducînd la o implementare crescîndă de sisteme moderne de control introduce o serie de noi probleme. În articol sînt tratate cîteva aspecte fundamentale cu privire la securitate prin controlul proceselor, după care sînt discutate probleme şi şanse cu privire la tehnica modernă a sistemelor.

KÖNIG, J., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 3, mart. 1987, p. 196—204.
E.B.

DIVERSE

Polimeri de coordinare. Lucrarea face o trecere în revistă a polimerilor de coordinare care prezintă un mare interes în contextul obţinerii materialelor rezistente la temperaturi înalte. Sinteza acestor polimeri este uzual realizată prin unul din următoarele procedee: 1) un complex metalic poate produce un material polimeric în timpul formării sale, datorită grupării donor favorabile, prezentă în ligand; 2) ligandul însuşi poate fi un polimer organic preformat cu un ion metalic coordinat; 3) un ion metalic poate fi coordinat cu un ligand şi complexul metalic monomeric reacţionează cu alt compus organic pentru a forma un complex polimeric. Liganzii folosiţi sînt: hidroxi- amino-antrachinone, coloranţi ftalici şi azo cu opt unităţi chinolinol şi baze Schiff.

ARUN, K. D., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 4, apr. 1986, p. 357—370.
T.S.

Prepararea unui lubrifiant complex de aluminiu utilizînd diferite materii prime. În procesul de obţinere a lubrifianţilor complecşi de aluminiu sînt utilizaţi compuşi organici de aluminiu, (izopropilatul de aluminiu, trimerul ciclic izopropilat de aluminiu şi trimerul stearat oxid de aluminiu). Din punctul de vedere al utilizării şi al calităţii produsului, s-a constatat că trimerul ciclic stearat oxid de aluminiu este cel mai bun. Lucrarea descrie procedeul de obţinere a stearatului oxid de aluminiu pornind de la izopropilat de aluminiu. Sînt date valorile parametrilor de calitate pentru produsul obţinut într-o instalaţie pilot cu o capacitate nominală de 600 t. an.

PETERFY, L., DENES, F. şi alţii., Hung. J. Ind Chem., 14, nr. 1, 1986, p. 13—17.
T.S.

Situaţia şi perspectivele fabricaţiei şi utilizării reactivilor pentru electronică, I Articolul se ocupă de situaţia generală actuală a fabricaţiei şi valorificării reactivilor utilizaţi în industria electronică, precum şi de perspectivele prezumptive pînă la finele anilor '90. Se discută sortimentul materialelor utilizate în industria de semiconductori şi de circuite imprimate, precum şi modificările prevăzute în cursul dezvoltării tehnologice. Se prezintă situaţia de faţă a utilizării fotorezistelor şi evoluţia acesteia pînă la sfîrşitul secolului nostru. Se menţionează că fotorezistele sînt materiale utilizate în tehnologiile fotolitografice, a căror obţinere constituie secrete de fabricaţie, din care cauză informaţiile corespunzătoare în literatura de specialitate sînt extrem de puţine şi se referă numai la generalităţi.

HANGOS, I., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 1, ian. 1987, p. 14—19.
A.W.

Structura şi construcţia unor instalaţii moderne de măsurători analitice. În analitica unui proces, echipamentul de măsurători analitice are scopul să aducă în mod continuu informaţii cu privire la compoziţia produsului din proces şi să anunţe un sistem de conducere a procesului. În multe cazuri, echipamentele de măsurători analitice, împreună cu alte înregistratoare ale unor parametrii de proces, ca de exemplu aparatele de înregistrare pentru presiune şi temperatură, reprezintă o parte dintr-un sistem închis de reglare. Instalaţiile moderne de analiză se caracterizează printr-o mare adaptabilitate la multitudinea de cerinţe rezultate din procesul în sine şi locul de aplicare. Optimizarea unei structuri specifice de instalaţie, după criterii de date de performanţă, siguranţă, şi economicitate, necesită un sistem modular versatil de elemente pentru adaptarea sensorilor la proces, sistem de control al procesului, poziţii de descărcare şi mediu înconjurător. În articol sînt discutate funcţiunile unui echipament modern de măsurători analitice, posibilităţile de integrare a acestor funcţiuni şi criteriile de evaluare pentru analiza sistemului. Ca exemple de instalaţii moderne de măsurători analitice sînt prezentate echipamente de măsurarea emisiilor pentru instalaţii cu cameră mare de ardere, pentru instalaţii cu cameră mijlocie de ardere, pentru hidrocarburi. Sînt schiţate apoi cerinţele la care trebuie să răspundă structura unor aparaturi moderne pentru analize.

DAFFNER, K. şi FAULHABER, R., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 3, mart. 1987. p. 204—208.
E.B.

Calculatoare vectoriale şi aplicaţia lor ştiinţifică în domeniul chimic. În articol s-a urmărit să se arate modul cum unele cercetări ştiinţifice pot fi conduse cu mult mai bine cînd se foloseşte supercomputeri. Este analizată evoluţia tehnologiei computeriţionale făcîndu-se referiri constante la perfecţionări vectoriale, atît din punct de vedere arhitectural cît şi din cel al restructurării software-ului cu scopul de a exploata la maxim capacitatea computerilor. Arhitecturile vectoriale sînt analizate în detaliu prin compararea caracteristicilor computerilor CRAY X-MP 12 şi CYBER 205. Mărirea vitezei produsă printr-o adecvată restructurare a programului este ilustrată cu ajutorul cîtorva exemple. În final sînt discutate două cazuri de aplicare a vectorizării în domeniul chimic, şi anume cazuri care stau la baza studiului dinamicii chimice (tratarea ecuaţiei pentru mişcarea atomilor şi moleculelor; calculul cuantic al reactivităţii chimice, arătîndu-se rolul optimizării software-ului la CRAY X-MP.

ERBACCI, G. şi LAGANÀ, A., Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 3, mart. 1987, p. 83—91.
E.B.

Aspecte moleculare ale alergiei de contact la plante. Progrese recente în fitodermatochimie. Multe plante pot provoca dermatite de contact prin mecanisme alergice sau iritante. Principalele familii de plante iritante sînt: *ranunculacee brasicacee* sau crucifere, *euforbiacee*. Hipersensitivitatea poate fi cauzată de o serie de plante şi extracte din plante, de exemplu, balsamul de Peru şi, în general, derivaţii cinamici cu conţinut de lactone sesquiterpenice, tulipaline, chinone, fenoli cu catenă lungă, substanţe diverse cum sînt aldehidele, cetonele, hidrocarburile terpenice. Dintre lactonele sesquiterpenice naturale, alergene sînt cele din specii de *Chysanthemums* (arteglasin, spicatin, igalan etc.), de *Parthenium* (partenin, hymenin), alantolactone teleki, helenalin, carabron, frullanolid. Respectivele lactone sesquiterpenice diferă numai prin orientarea în spaţiu a grupării hidroxil. În cazul plantelor conţinînd tulipaline, agentul responsabil pentru declanşarea dermatitei de contact s-a constatat a fi un derivat de glucoză, tulipozidul A. Acest compus, prin hidroliză enzimatică sau catalizată cu acid, dă tulipalin A (α-metilen-γ-butirolactonă), agent sensibilizant. De asemenea este prezent, tulipozidul B, care este hidrolizată în tulipalin B, ce nu are, însă, potenţial alergizant. Dintre chinone, primin (2-metoxi-2-*n*-pentilbenzochinona) este cea mai cunoscută substanţă alergizantă. Alergeni cunoscuţi din această grupă sînt şi lapachol şi deoxilapachol, mansonon şi dalbergionele, cu potenţiale diferite de sensibilizare. Cei mai cunoscuţi fenoli cu catenă lungă sînt urushiolii (catechiene cu catenă lungă de diferite mărimi), cardol şi cardanol, un derivat de resorcină. Mai pot induce dermatite de contact: disulfura de dialil din extractele garlice; o serie de substanţe din lichen: atranorin, acid evernic, acid barbatic, acid stictic şi acid protocertraric; citral (amestec de geranial şi neral), aldehidă cinamică, poligodial; lactone sesquiterpenice conţinînd o porţiune de ciclopentenonă. Un caz aparte îl reprezintă hidrocarburile terpenice care nu au potenţial sensibilizator dar se transformă în substanţe sensibilizante. Astfel, turpentinele, dependent de origină, pot fi sau nu sensibilizatoare. Cele mai nocive sînt cele care conţin Δ-3-carne, care se poate uşor autooxida în hidroperozixi. Alt exemplu este colofoniul, al cărui conţinut în acid abietic nu este el însuşi alergen, dar devine ofensiv prin oxidizare.

BENEZRA, C. şi DUCOMBS, G., Dermatosen, 35, nr. 1, ian. 1987, p. p. 4—11.
M.M.

Tîrgul de la Leipzig

Republica Democrată Germană

de la 6.9. la 12.9.1987

Centrul comercial mondial Leipzig vă oferă într-un singur loc și în numai șapte zile:

- Tratative în domenii reprezentative ale industriei R.D.G.
- Încheierea de afaceri și contacte cu parteneri comerciali din întreaga lume
- Informații și tehnologii de înaltă productivitate în ramura industrială care vă interesează

Tema Tîrgului de la Leipzig 1987:

„Produse alimentare — Producție și prelucrare eficientă"

Pentru comerț internațional și progres tehnic!

Invitații pentru Tîrg și informații puteți obține la O.N.T. Carpați sau la Reprezentanța Comercială a Ambasadei R.D.G. în R.S.R., str. Dumbrava Roșie nr. 4, București.

O.N.T. Carpați organizează călătorii pentru grupe de experți cu participare gratuită la conferințele de specialitate și la vizitarea Tîrgului cu ghizi specializați.

PUBLICOM

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

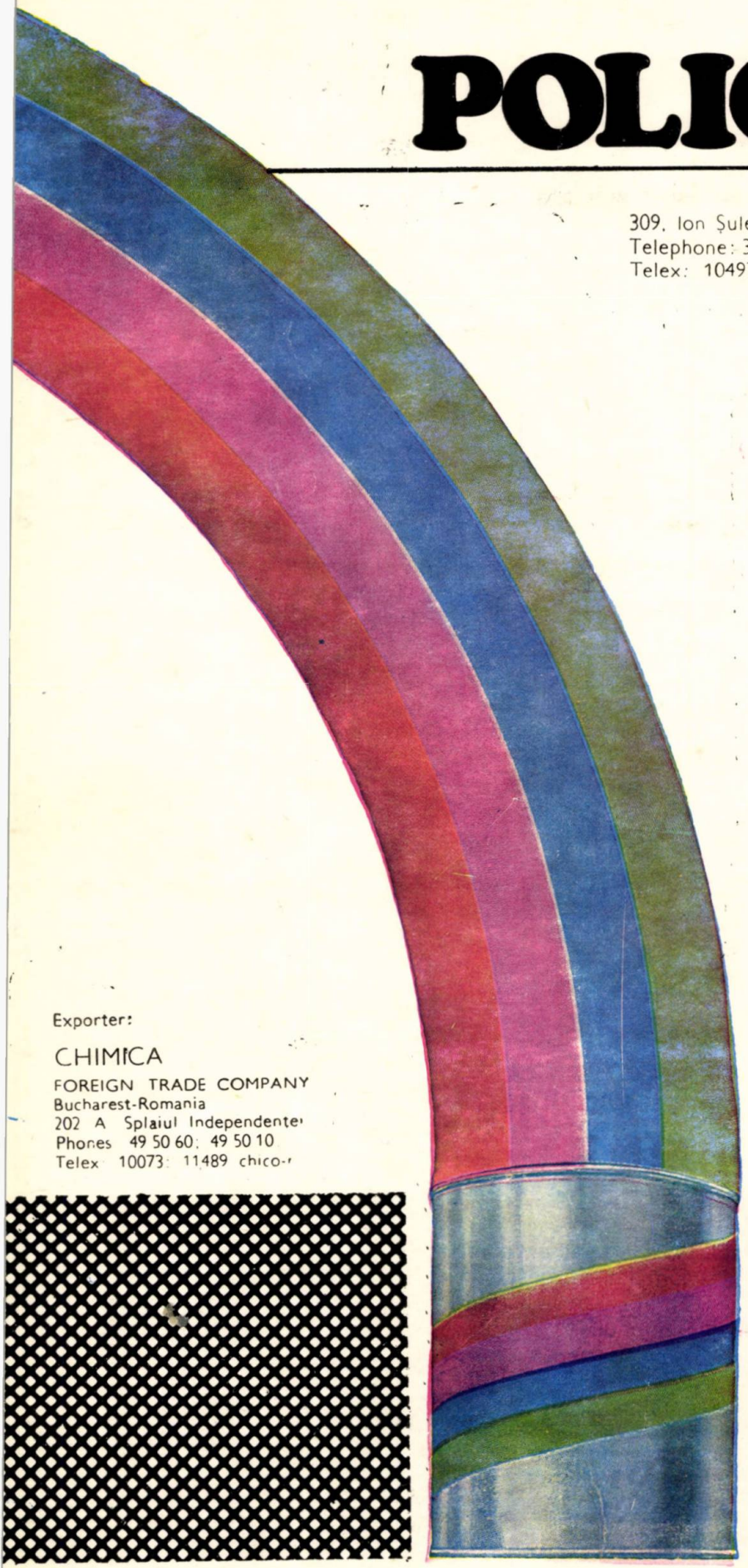
Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 101 București, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R filiala sectorului IV, Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12— 201, telex 10376 — prsfir, București Calea Griviței nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București

Index 44304

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for:

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones 49 50 60; 49 50 10
Telex 10073; 11489 chico-r

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

cichca
BACAU

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208

E 1446

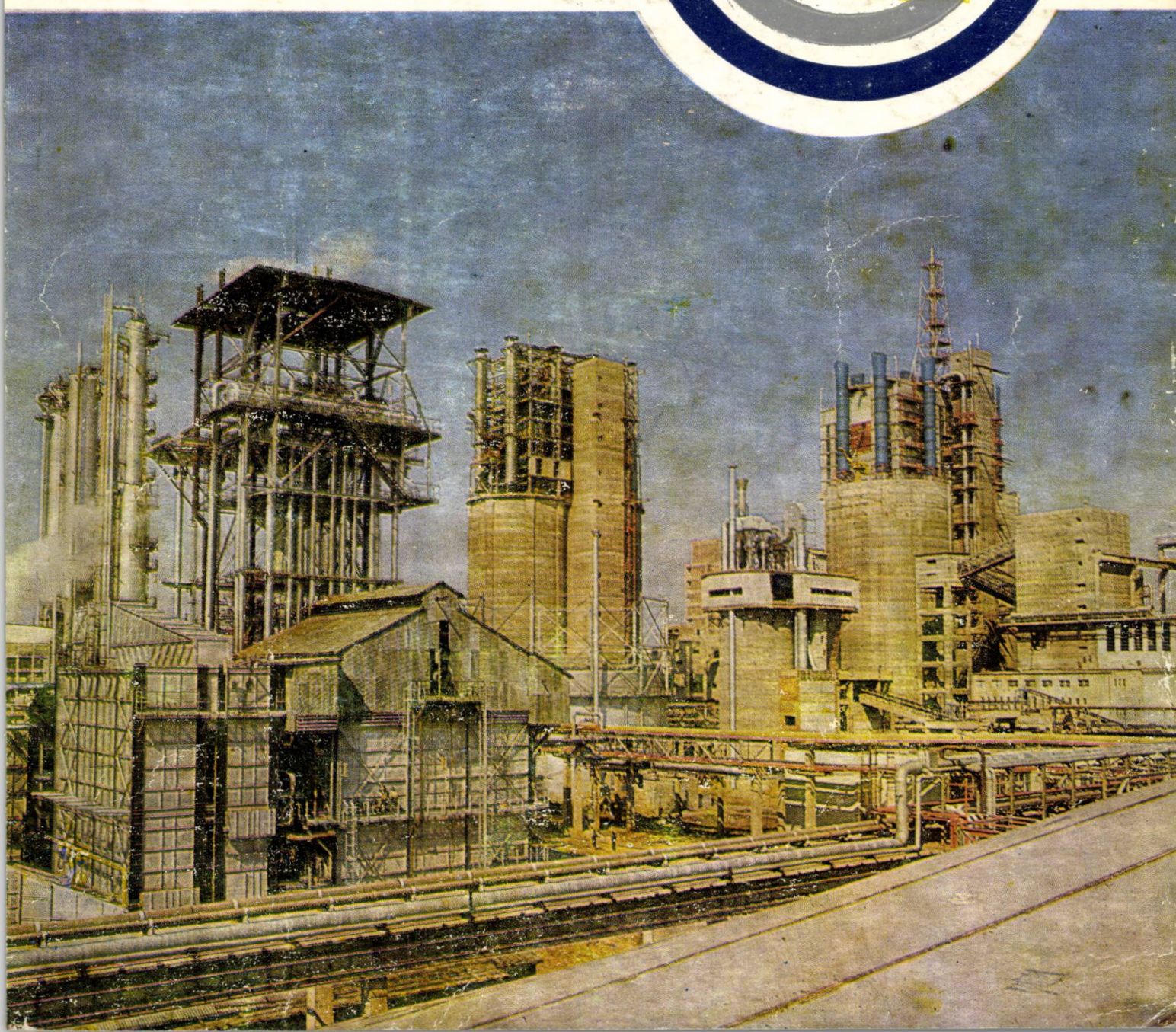
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

1987 DEC 2 2
Referálva

August 1987
vol. 38 pag. 649—744
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (8) 649—714

8



NEFERAL

Întreprinderea metalurgică NEFERAL

Produce și livrează

- Aliaje de cupru-staniu-bronz cu staniu (blocuri)
- Aliaje de cupru-aluminiu (blocuri)
- Aliaje cupru-zinc (alame) turnate în blocuri
- Aliaje de zinc pentru turnare sub presiune (blocuri)
- Aliaje de lipit pe bază de staniu și plumb
- Aliaje de lipit în formă de sîrmă și tubulare cu decapant
- Aliaje de plumb cu stibiu (blocuri)
- Aliaje tipografice (blocuri)
- Aliaje de aluminiu turnate în blocuri
- Aliaje antifricțiune pe bază de staniu, plumb (blocuri)
- Amestecuri de pulberi de carburi dure omogenizate liate cu cauciuc „gata de presare".

Centrala industrială de metale neferoase și rare București

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR

august 1987
vol. 38, pag. 649 — 760
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (8) 649 — 760 (1987)

8

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. CĂLUȘARU
Expresia matematică nenumerică a structurii și a reacțiilor chimice. V. Matrici de reacție pentru mecanisme în centri cu mai mulți atomi 653

G. POP, D. IVĂNESCU, G. MARIA, S. STRAJA și O. MUNTEAN
Conversia etanolului la hidrocarburi 661 R

A. ȘTEFĂNESCU, S. FLORESCU și M. ROB
2-Etilhexil sulfatul de sodiu, component al sistemelor sinergetice de agenți de suprafață 666

M. NUȚIU, C. IDIȚOIU și E. DENES
Sinteze de eteri ai glicerinei 670

I. CRISTEA și V. FĂRCĂȘAN
Sinteza unor derivați de 1-(2-pirimidil)-5-pirazolone 674 Bc

T. RUGINĂ, M. GAȘPAR și L. SĂCĂRESCU
Echilibrul lichid — vapori pentru sistemele binare ale diclordimetilsilanului cu triclormetilsilan, clortrimetilsilan și tetraclorură de siliciu 680

F. CZOBOR și F. OMOTA
Evaluarea entropiei-standard a substanțelor solide prin corelare cu date experimentale macroscopice 683

N. PASCU, V. SĂCELEAN, G. MIHAI și G. SIGARTĂU
Săruri pentru zincarea chimică a aluminiului și a aliajelor sale 689 R

A. CUTCUTACHE
Utilizarea energiei în instalațiile chimice reflectată în bilanțurile energetice 693 R

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, G. MUSCĂ, M. D. CARAMIHAI, A. A. CHIRVASE, E. MARICA, F. MACOVEI și C. JINGA
Conducerea on-line a proceselor de biosinteză. II. Conducerea numerică directă cu microcalculatorul de proces ECAROM-881 697 R

A. WOINAROSCHY
Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare. V. Simularea separării amestecurilor neideale 701

G. MARIA
Estimarea parametrilor modelelor proceselor chimice. I. Tipuri de estimatori statistici și analiza calității estimatului 705

G. MANEA
Valorificarea informațiilor de proces, caracteristică a industriei chimice moderne 713

A. PAVEL și C. DASCĂLU
Calculul termotehnologic al faclelor industriale. I 716

D. NEGOIU, D. TODOR și T. ROȘU
Comportarea termoanalitică a unor combinații complexe de tipul $MxHgI_4$ 723

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU și V. GĂRDUȘ
Construcția și calculul asamblărilor cu flanșe. IV 727

I. LUPUȚIU
Prevenirea ruperii fragile 731

D. COLOȘI-ESCA, E. TOGĂNEL, M. GABOR, V. V. PAPILIAN și V. GALEA
Studiu toxicologic al nitrilului propionic în vederea stabilirii concentrației maxime admisibile 737 Bc

Biotehnologie 751 • **Brevete 665, 673, 679, 704** • **Cronică 652** • **Documentare 753** • **Noutăți pe meridiane 741** • **Recenzii 660, 692, 696, 712, 736, 740**

COPERTA: Combinatul de Îngrășăminte Chimice — Arad.

CONTENTS

A. CĂLUȘARU
Non-numerical Mathematical Expression of Chemical Structures and Reactions. V. Reaction Matrixes for Mechanisms in Centers with Several Atoms 653

G. POP, D. IVĂNESCU, G. MARIA, S. STRAJA, O. MUNTEAN
Conversion of Ethanol to Hydrocarbons 661

A. ȘTEFĂNESCU, S. FLORESCU, M. ROB
2-Ethylhexil Sodium Sulphate, Component of the Surfactant Synergetic Systems 666

M. NUȚIU, C. IDIȚOIU, E. DENEȘ
Synthesis of Glycerine Ethers 670

I. CRISTEA, V. FĂRCĂȘAN
Synthesis of 1-(2-pyrimidyl)-5-pyrazolone Derivatives 674

T. RUGINĂ, M. GAȘPAR, L. SĂCĂRESCU
Liquid-Vapour Equilibrium for Binary Systems of Dichlorodimethylsilane with Trichloromethylsilane, Chlorotrimethylsilane and Silicon Tetrachloride 680

F. CZOBOR, F. OMOTA
Evaluation of Standard Entropy of Solid Substances by Correlation with Macroscopic Experimental Data 683

N. PASCU, V. SĂCELEAN, G. MIHAI, G. SIGARTĂU
Salts for Chemical Zinc Plating of Aluminium and its Alloys 689

A. CUTCUTACHE
Use of Energy in Chemical Plants, as Reflected by Energetic Balances 693

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, G. MUSCA, M. D. CARAMIHAI, A. A. CHIRVASE, E. MARICA, F. MACOVEI, C. JINGA
On-line Governing of Biosynthesis Processes. II. Direct Numerical Governing with ECAROM-881 Process Microcalculator 697

A. WOINAROSCHY
A New Model for the Dynamic Simulation of the Rectification Processes. V. Simulation of Medial Mixtures Separation 701

G. MARIA
Estimation of Parameters for Models of Chemical Processes. I. Type of Statistical Estimators and Analysis of the Estimate Quality 705

G. MANEA
Turning to Good Account of Process Information, a Feature of the Modern Chemical Industry 713

A. PAVEL, C. DASCĂLU
Thermotechnological Calculation of Industrial Flares. I 716

D. NEGOIU, D. TODOR, T. ROȘU
Thermoanalytical Behaviour of Some Complex Combinations of the Type: $MxHgI_4$ 723

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU, V. GĂRDUȘ
Construction and Calculation of Flange Assembly. IV 727

I. LUPUȚIU
Prevention of Fragile Breakage 731

D. COLOȘI-ESCA, E. TOGĂNEL, N. GABOR, V. V. PAPILIAN, V. GALEA
Toxicological Study of Propionic Nitrile for the Obtaining of the Maximal Admissible Concentrations 737

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Fertilizers Chemical Plant — Arad.

СОДЕРЖАНИЕ

А. КЭЛУШАРУ
Численное математическое выражение структуры и химических реакций. V. Матрицы реакций для механизмов на многоатомных центрах 653

Г. ПОП, Д. ИВЭНЕСКУ, Г. МАРИЯ, С. СТРАЖА, О. МУНТЯН
Конверсия этанола в углеводороды 661

А. ШТЕФЭНЕСКУ, С. ФЛОРЕСКУ, М. РОБ
2-Этилгексилсульфат натрия, составляющая синергетических систем поверхностноактивных веществ 666

М. НУЦЮ, К. ИДИЦОЮ, Е. ДЕНЕШЬ
Синтез эфиров глицерина 670

И. КРИСТЯ, В. ФЭРКЭШАН
Синтез некоторых производных 1-(2-пиримидил)-5-пиразолонов 674

Т. РУДЖИНЭ, М. ГАШПАР, Л. СЭКЭРЕСКУ
Равновесие жидкость-пар в двойных системах дихлордиметилсилана с трихлорметилсиланом, хлортриметилсиланом и четыреххлористым кремнием 680

Ф. ЧОБОР, Ф. ОМОТА
Оценка стандартной энтропии твердых веществ путем корредирования с макроскопическими экспериментальными данными 683

Н. ПАСКУ, В. СЭЧЕЛЯН, Г. МИХАЙ, Г. СИГАРТЭУ
Соли для химического цинкования алюминия и его сплавов 689

А. КУТКУТАКЕ
Использование энергии на химических установках, отражаемое в энергетических балансах 693

И. ДУМИТРАКЕ, Р. ДЖУРКЭ, Ф. МУНТЯНУ, Г. МУСКЭ, М. Д. КАРАМИХАЙ, А. А. КИРВАСЕ, Р. МАРИКА, Ф. МАКОВЕЙ, К. ЖИНГА
Управление он-лайн процессами биосинтеза. II. Прямое численное управление с помощью микрокалькулятора процесса ЭКАРОМ-881 697

А. ВОЙНАРОВСКИ
Новая модель для динамического симулирования процессов ректификации. V. Симулирование разделения неидеальных смесей 701

Г. МАРИЯ
Оценка параметров моделей химических процессов. I. Типы статистических оценителей и анализ качества оцененного 705

Г. МАНЯ
Использование информаций о процессе — характеристика современной химической промышленности 713

А. ПАВЕЛ, К. ДАСКЭЛУ
Термотехнологический расчет промышленных факлов. I 716

Д. НЕГОЮ, Д. ТОДОР, Т. РОШУ
Термоаналитическое поведение некоторых комплексных соединений типа $MxHgI_4$ 723

В. В. ЖИНЕСКУ, Н. ТЕОДОРЕСКУ В. ГЭРДУШ
Конструкция и расчет фланцевой сборки. IV 727

И. ЛУПУЦИУ
Предотвращение хрупкого разрушения 731

Д. КОЛОШИ-ЕСКА, Е. ТОГЭНЕЛЬ, М. ГАБОР, В. В. ПОМПИЛЬЯН В. ГАЛЯ
Токсикологическое изучение пропионитрила с целью установить максимально допустимые концентрации 737

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат химических удобрений, Арад

INHALT

A. CĂLUŞARU
Nicht nummerischer mathematischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. V. Reaktionsmatrices für Mechanismen in Zentren mit mehreren Atomen 653

G. POP, D. IVĂNESCU, G. MARIA, S. STRAJA, O. MUNTEANU
Umsetzung des Ethanols zu Kohlenwasserstoffen 661

A. ŞTEFĂNESCU, S. FLORESCU, M. ROB
Natrium-2-ethylhexylsulfat, eine Komponente der sinergetischen Tensidsysteme 666

M. NUŢIU, C. IDIŢOIU, E. DENEŞ
Synthesen von Glykoletern 670

I. CRISTEA, V. FĂRCĂŞAN
Synthese von Derivaten der 1-(2-Pyrimidyl)-5-pyrazolone 674

T. RUGINĂ, M. GAŞPAR, L. SĂCĂRESCU
Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht für die binären Systeme des Dichlordimethylsilans mit Trichlormethylsilan, Chlortrimethylsilan und Siliziumtetrachlorid 680

F. CZOBOR, F. OMOTA
Auswertung der Standardentropie der festen Stoffe durch Korrelation mit experimentellen makroskopischen Daten 683

N. PASCU, V. SĂCELEAN, G. MIHAI, G. SIGARTĂU
Salze für das chemische Verzinken des Aluminiums und dessen Legierungen 689

A. CUTCUTACHE
Die Verwendung der Energie in den chemischen Anlagen, die in den Energiebilanzen umfasst wird 693

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, G. MUSCĂ, M. D. CARAMIHAI, A. A. CHIRVASE, E. MARICA, F. MACOVEI, C. JINCA
On-line-Führung der Biosyntheseprozesse. II. Direkte nummerische Führung mit dem Prozessmikrorechner ECAROM-881 697

A. WOINAROSCHY
Ein neues Modell für die dynamische Simulation der Rektifizierungsprozesse V. Simulation der Trennung der Mittelgemische 701

G. MARIA
Bewertung der Parameter der Modelle der chemischen Prozesse. I. Typen von statistischen Bewertern und die Analyse des bewerteten Ergebnisses 705

G. MANEA
Bewertung der Prozessangaben, eine Charakteristik der modernen chemischen Industrie 713

A. PAVEL, C. DASCĂLU
Thermotechnologische Rechnung der industriellen Fakeln I. 716

D. NEGOIU, D. TODOR, T. ROŞU
Thermoanalytisches Verhalten von komplexen Kombinationen vom $MxHgI_4^-$ — Typ 723

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU, V. GĂRDUŞ
Bau und Rechnung der Flanscheinlagen. IV 727

I. LUPUŢIU
Vorbeugung des zerbrechlichen Bruches 731

D. COLOSI-ESCA, E. TOGĂNEL, M. GABOR, V. V. PAPILIAN, V. GALEA
Toxykologische Untersuchung des Propionnitrils zur Festlegung der maximal zulässigen Konzentrationen 737

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an. Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für Chemische Düngemittel Arad.

SOMMAIRE

A. CĂLUŞARU
Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. V. Matrices de réaction pour mécanismes aux centres à plusieurs atomes 653

G. POP, D. IVĂNESCU, G. MARIA, S. STRAJA, O. MUNTEAN
Conversion de l'éthanol aux hydrocarbures 661

A. ŞTEFĂNESCU, S. FLORESCU, M. ROB
2-éthylhexyle sulfate de sodium, composant des systèmes synergétiques des tensioactifs 666

M. NUŢIU, C. IDIŢOIU, E. DENEŞ
Synthèse d'ethers de la glycérine 670

I. CRISTEA, V. FĂRCĂŞAN
Synthèse de quelques dérivés de 1-(2-pyrimidyl)5-pyrazolone 674

T. RUGINĂ, M. GAŞPAR, L. SĂCĂRESCU
Equilibre liquide — vapeurs pour les systèmes binaires du dichlordiméthylsilane à trichlorméthylsilane, chlortrimétylsilane et tetrachlorure de silicium 680

F. CZOBOR, F. OMOTA
Evaluation de l'entropie standard des substances solides par corrélation avec les données expérimentales macroscopiques 683

N. PASCU, V. SĂCELEAN, G. MIHAI, G. SIGARTĂU
Sels pour zingage chimique de l'aluminium et de ses alliages 689

A. CUTCUTACHE
Utilisation de l'énergie dans les installations chimiques, reflétée dans les bilans énergétiques 693

I. DUMITRACHE, R. GIURCĂ, F. MUNTEANU, G. MUSCĂ, M. D. CARAMIHAI, A. A. CHIRVASE, E. MARICA, F. MACOVEI C. JINCA
Conduite on-line des processus de biosynthèse. II. Conduite numérique directe à microcalculateur de processus ECAROM — 881 697

A. WOINAROSCHY
Un nouveau modèle pour simulation dynamique des processus de rectification. V. Simulation de la séparation des mélanges nonidéals 701

G. MARIA
Estimation des paramètres des modèles des processus chimiques. I. Types d'estimateurs statistiques et analyse de la qualité de l'estimateur 705

G. MANEA
Valorisation des informations de processus, caractéristique de l'industrie chimique moderne 713

A. PAVEL, C. DASCĂLU
Calcul thermotechnologique des feux industriels. I 716

D. NEGOIU, D. TODOR, T. ROŞU
Comportement thermoanalytique de quelques combinaisons complexes de type M_xHgI_4 723

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU, V. GĂRDUŞ
Construction et calcul des assemblages par brides. IV 727

I. LUPUŢIU
Prévention de la rupture fragile 731

D. COLOŞI-ESCA, E. TOGĂNEL, M. GABOR, V. V. PAPILIAN V. GALEA
Etude toxicologique du nitryle propionique en vue de l'élaboration de concentrations maximales admissibles 737

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteursont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139. C.P. 12—202, România
Coverture: Combinat des engrais chimignes — Arad

cronică

Masă rotundă cu tema „Metode moderne de calcul în dimensionarea instalațiilor și utilajelor chimice"

În ziua de 20 august 1987 la I.I.T.P.I.C. — București a fost organizată o masă rotundă cu tema: „Metode moderne de calcul în dimensionarea instalațiilor și utilajelor chimice".

La masa rotundă au participat specialiști din secțiile de proiectare care au activități legate de elaborarea, verificarea și aplicarea metodelor moderne de proiectare.

S-au prezentat cinci referate cu următoarele teme:

— Concepții privind elaborarea metodelor moderne de calcul pentru proiectarea instalațiilor și utilajelor chimice (dr. ing. Leonard Badea).

— Realizarea pe calculator a documentației complexe de montaj în industria chimică și petrochimică (ing Mihai Lazăr).

— Proiectarea asistată de calculator (ing. Gheorghe Damian).

— Posibilități de implementare a microcalculatoarelor și utilizarea lor intensivă (arh. Virgil Pamfil).

— Optimizarea fluxului informațional în I.I.T.P.I.C (ing. Radu Poenaru).

Lucrările prezentate și discuțiile care au urmat au scos în evidență preocuparea colectivelor din institut pentru elaborarea metodelor moderne de calcul, alinierea activității inginerilor și tehnicienilor din I.I.T.P.I.C. la tendința actuală, manifestată pe plan mondial în industria chimică și petrochimică, de modernizare a instalațiilor existente, în scopul ridicării calității produselor, a creșterii productivității muncii și a siguranței în exploatare.

Privind în perspectivă, s-a scos în evidență necesitatea specializării cadrelor ce lucrează și vor lucra în proiectare a pregătirii lor la cel mai înalt nivel, pe baza documentării și schimbului de informații, a cursurilor de pregătire la diverse niveluri, în vederea elaborării de concepte, metode și programe informatice pe diverse specialități. Aparatura existentă în institut și cea prevăzută a se achiziționa va putea fi astfel utilizată cu mai multă eficiență și încărcată la capacitate.

Se consideră că sînt necesare echipe complexe formate din tehnologi, matematicieni și programatori, pentru realizarea scopurilor propuse. S-a arătat, de asemenea, necesitatea comparării metodelor de calcul utilizate de colective similare din institut.

A fost considerată utilă, de cei prezenți, ideea implantării în viitor a minicalculatoarelor specializate în secțiile de proiectare, dublată de verificarea pe micro- și supercalculator. De asemenea, s-a opinat pentru creearea unui colectiv specializat în programare și calcul, pe baza relației strînse cu utilizatorii — specializați în elaborarea conceptului (a modelului).

În general, lucrările prezentate și discuțiile purtate pe marginea acestora au urmărit descrierea stadiului actual pe plan mondial a problemelor dezbătute, precum și perspectivele acesteia în viitor.

La încheierea lucrărilor tov. Ing. Lazăr Mihai, din partea Comitetului de Partid, a subliniat importanța temei în contextul preocupărilor actuale, ale conducerii de partid și de stat privind ridicarea ritmului activității industriale la care un aport deosebit trebuie să-l aducă și proiectarea. Este vorba de utilizarea metodelor moderne de calcul, realizarea proiectării modulate, cu implicații benefice asupra calității muncii de proiectare și a modernizării instalațiilor actuale.

N. SDRULA

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și a reacțiilor chimice

V. Matrici de reacție pentru mecanisme în centri cu mai mulți atomi

C.Z.: 541.6:541.124

Cu ajutorul schemelor generale, care arată transformările chimice în centrii de reacție cu trei pînă la șase atomi, s-au studiat operatorii matriciali care descriu categorii de reacții similare. Matricile corespunzătoare centrilor cu mai mult de trei atomi pot fi construite prin însumarea proceselor elementare tipice, care decurg în centrii cu doi atomi, ca urmare a unor procese mono- și bielectronice. Pentru fiecare schemă generală de reacție au fost incluse cazuri practice, prin care se arată modul de asociere a proceselor elementare și secvența în care acestea se desfășoară.

By means of the general schemes showing the chemical transformations in centers of reactions with three to six atoms, the reaction matrix operators were described for similar groups of reactions. The matrixes corresponding to centers with more than three atoms may be obtained by the addition of typical elementary processes occuring in two-atom centers as a result of one- or two-electron processes. For each general scheme, practical examples are included. The sequence and association procedure of the correlated elementary processes are described.

С помощью общих схем которые показывают химические превращения в центрах реакции с двумя до шести атомов изучались матричные операторы, описывающие категории тождественных реакций. Матрицы, соответствующие центрам с более трех атомов могут быть построены суммированием типичных элементарных процессов которые протекают в двухатомных центрах вследствие некоторых моно- и биэлектронных процессов. Для каждой общей схемы реакции учитывались практические случаи, показывающие способ ассоциации элементарных процессов и последовательность их протекания.

Treptele elementare tipice din care se compune orice reacție chimică au fost studiate și clasificate pe baza matricilor care corespund centrilor formați din doi atomi [1]. S-au găsit cinci perechi de procese elementare, iar cele zece matrici de reacție care le corespund pot fi deduse plecînd de la două matrici în care se exprimă producerea unor procese monoelectronice: unul caracteristic reacțiilor de tip redox, altul reacțiilor radicalice. Matricile transformărilor bielectronice se pot deduce din însumarea acestor două matrici de bază, împreună cu formele lor inverse.

Asocierea matricilor corespunzătoare transformărilor mono- și bielectronice din centri cu doi atomi implică procese pentru care este necesar un centru de reacție format din cel puțin trei atomi. S-a constatat că în acești centri se poate descrie combinarea unor procese tipice care decurg în perechi reciproc inverse, formate din procese de disociere (*D*) și procese de asociere (*A*). S-au găsit în acest fel cinci combinații de tip *DA* și alte cinci de tip *AD*, forme permutate ale celor dintîi [2]. Acestor zece forme le corespund matrici de reacție caracteristice, care pot servi la modelarea reacțiilor mai complicate.

Atît matricile elementare tipice din centri de reacție cu doi atomi, cît și matricile perechilor corelate din centrii cu trei atomi reprezintă componentele de bază ale programelor de calcul, cu ajutorul cărora se poate descrie, prin metode automate, cea mai mare parte a transformărilor cunoscute în chimie [3]. Un proces chimic este cu atît mai complicat cu cît centrul lui de reacție se compune din mai mulți atomi. Numărul de atomi din centrul de reacție determină ordinul matricii care-i corespunde.

În această lucrare, se studiază problema matricilor de reacție, corespunzătoare centrilor formați din trei pînă la șase atomi. Se abordează astfel structura de bază a majorității reacțiilor chimice, efective și posibile, datorită informației complete pe care o conține matricea de reacție în privința legăturilor scindate sau formate și a electronilor neparticipanți, care se includ sau se eliberează în urma transformărilor chimice considerate [4, 5].

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.

1. Consistența indexării speciilor reactante

În lucrarea [1] s-au studiat perechile de mecanisme elementare asociate pentru reacțiile care se produc în centri cu trei atomi, precum și modul de constituire a acestor asocieri din submatricile reacțiilor elementare tipice, care decurg în centri cu doi atomi (tabelul 1) [2]. În tabelul 2, se prezintă cazurile studiate, împreună cu matricile de reacție care le corespund [1].

Din tabelul 2 rezultă că asocierea se constituie prin reunirea perechilor corelate: D_0A_r, D_RA_R, D_EA_E, D_NA_N și a formelor permutate ale acestora: A_rD_0, A_RD_R, A_ED_E, A_ND_N. În cazul exprimării matriciale a operatorului de reacție, permutarea unor trepte echivalează cu permutarea a doi indici. În centrii de reacție cu doi atomi, această operație are următoarele efecte [2]:

(i) procesul redox este transformat în inversul lui;
(ii) procesul radicalic rămîne neschimbat;
(iii) procesul electrolitic este transformat în procesul nucleolitic (heterolitic) paralel și reciproc.

Întrucît în centrii de reacție cu trei atomi sînt asociate cel puțin două procese, rezultă că permutarea a doi indici modifică ordinea stînga-dreapta, conform tabelului 1, doar în cazul unei singure trepte de reacție, în timp ce aceeași ordine pentru treapta a doua rămîne neschimbată. Din acest motiv, pentru indexarea componentelor din centrii de reacție formați din trei sau mai mulți atomi, este necesar să se ia în considerare în ce măsură ordinea indicilor permută o treaptă în raport cu alta și să se facă aceleași operații în structura submatricilor componente.

Ca exemplu, se ia următoarea schemă generală:

$$A_i - \} A_j + A_k^+ \xrightarrow{D_E} \overline{A}_i + A_j^+ + A_k^+ \xrightarrow{A_E} A_i - A_k + A_j^+ \qquad (1)$$

În acest caz, prima treaptă este un proces de disociere electrofugă, D_E, iar a doua un proces de asociere electrofilă, A_E. Perechea D_EA_E este compusă din procese corelate, indexarea reacției (1) este consistentă cu ordinea indexării submatricilor din tabelul 1.

Matricea de reacție se poate scrie fie direct din elementele eductului și ale produsului, fie din însumarea matricilor corespunzătoare proceselor $D_E(i,j)$ și $A_E(i,k)$[2]. Rezultatul este matricea R_{11} din tabelul 2. S-a menționat anterior că, prin permutarea indicilor reacției (1), se obțin șase matrici ($P_3 = 3.2.1 = 6$), reprezentînd forme permutate ale matricii R_{11} [2]. Aceste matrici sînt:

$$\begin{matrix} i & j & k \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad M(1)$$

$$\begin{matrix} i & j & k \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad M(2)$$

$$\begin{matrix} i & j & k \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad M(3)$$

$$\begin{matrix} i & j & k \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad M(4)$$

$$\begin{matrix} i & j & k \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad M(5)$$

$$\begin{matrix} i & j & k \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad M(6)$$

Dintre acestea, numai matricea (1) este consistentă cu reacția (1) și cu ordinea adoptată în tabelul 1, celelalte rezultînd din variantele de permutare a indicilor i, j, k din această reacție.

Situația este similară pentru centrii de reacție cu mai mult de trei atomi, dar complexitatea problemei crește odată cu creșterea numărului atomilor componenți. Astfel, numărul formelor permutate în centrii cu patru atomi este $P_4 = 4.3.2.1 = 24$ matrici, iar în centrii de reacție cu 8 atomi, $P_8 = 45\,360$ matrici. Dar, așa cum se va arăta în continuare, circa 51% din reacțiile întîlnite în chimia organică au loc în centri de reacție cu 4 atomi.

2. Matrici de reacție în centri cu trei atomi

Într-un centru de reacție cu trei atomi, în afara perechilor de procese corelate, studiate anterior [1], se pot produce reacții în care se scindează două legături și se formează o legătură (2−, 1+), precum și reacții în care se scindează o legătură și se formează două legături (1−, 2+).

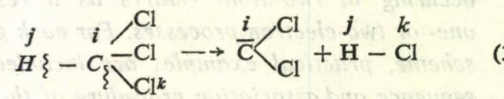
2.1. Mecanismul 2 −, 1 + (eliminare)

O schemă generală în care se rup două legături și se formează o legătură este următoarea:

$$A_j \} - A_i \} - A_k \rightarrow \overline{A}_i + A_j - A_k \qquad (2)$$

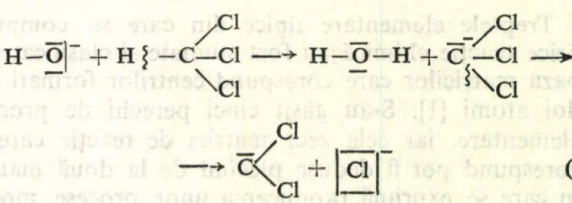
În raport cu atomul A_i, una din legături se disociază nucleofug, iar cealaltă electrofug. În acest fel, la specia A_i rămîne o pereche de electroni neparticipanți.

Ca exemplu practic, se ia disocierea cloroformului:



(3)

În mediu alcalin, unde are loc această reacție, după disocierea electrofugă a hidrogenului urmează asocierea acestuia la oxidril:



(4)

Faza finală a reacției o constituie eliminarea heterolitică a Cl^-.

Sub forma (3), se produce o reacție pe un centru cu trei atomi, iar sub forma (4) intervine o componentă suplimentară, care mediază procesul chimic, iar reacția decurge pe un centru format din patru atomi.

În cazul sistemelor (2) și (3), se produce succesiunea $D_EA_ND_N$. Astfel legătura H—C se scindează de partea ionului de hidrogen, ceea ce arată că are loc un proces D_E în raport cu acesta. Protonul se atașează la atomul de clor, realizînd un proces A_N. La urmă, legătura C—Cl se rupe de partea atomului de carbon printr-un proces de tip D_N. Pentru deducerea matricii de reacție din matricea proceselor componente, se

Tabelul 1

SCHEMELE GENERALE ŞI MATRICILE PENTRU MECANISMELE ELEMENTARE TIPICE ÎN CENTRI DE REACŢIE CU DOI ATOMI

Nr.	Schema de reacţie	Simbol	Legături 1−	Legături 1+	Matricea de reacţie
A. Transformări monoelectronice					
	I. *Reacţii redox*				
	Disocierea oxidativă				
1	$A_i\{^{\bullet} + A_j^+ \longrightarrow A_i^+ + {}^{\bullet}A_j$ $A_i\{^{\bullet} + {}^{\bullet}A_j \longrightarrow A_j^+ + \overline{A_i}^-$	D_0	0	0	$R_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
	Asocierea reductivă				
2	$A_i^+ + {}^{\bullet}\{A_j \longrightarrow A_i + A_j^+$ $A_i^+ + \overline{A_j}^- \longrightarrow A_i + {}^{\bullet}A_j^+$	A_r	0	0	$R_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
	II. *Reacţii radicalice (homolitice)*				
	Disocierea radicalică (homoliză)				
3	$A_i \overset{\zeta}{\zeta} A_j \longrightarrow A_i^{\bullet} + {}^{\bullet}A_j$ $A_i \overset{\zeta}{=} A_j \longrightarrow A_i^{\bullet} - {}^{\bullet}A_j$	D_R	1	0	$R_3 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$
	Asocierea radicalică (coligare)				
4	$A_i^{\bullet} + {}^{\bullet}A_j \longrightarrow A_i - A_j$ $A_i^{\bullet} - {}^{\bullet}A_j \longrightarrow A_i = A_j$	A_R	0	1	$R_4 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$
B. Transformări bielectronice					
	I. *Reacţii redox*				
	Disocierea oxidativă				
5	$A_i\{: + A_j^{2+} \longrightarrow A_i^{2+} + :A_j$ $A_i^- + A_j^+ \longrightarrow A_i^+ + A_j^-$	$2D_0$	0	0	$R_5 = \begin{bmatrix} -2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$
	Asocierea reductivă				
6	$A_i^{2+} + :\{A_j \longrightarrow A_i: + A_j^{2+}$	$2A_r$	0	0	$R_6 = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{bmatrix}$
	II. *Reacţii heterolitice (ionice)*				
	a. Procese electrolitice				
	Disocierea electrofugă				
7	$A_i - \{A_j \longrightarrow \overline{A_i}^- + A_j^+$ $A = \{A_j \longrightarrow \overline{A_i}^- - A_j^+$ $A_i \equiv \{A_j \longrightarrow \overline{A_i}^- = A_j^+$	D_E	1	0	$R_7 = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$
	Asocierea electrofilă				
8	$\overline{A_i}^- + A_j^+ \longrightarrow A_i - A_j$ $\overline{A_i}^- - A_j^+ \longrightarrow A_i = A_j$	A_E	0	1	$R_8 = \begin{bmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
	b. Procese nucleolitice				
	Disocierea nucleofugă (heteroliza)				
9	$A_i\{ - A_j \longrightarrow A_i^+ + A_j^-$ $A_i\{ = A_j \longrightarrow A_i^+ - \overline{A_j}^-$	D_N	1	0	$R_9 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix}$
	Asocierea nucleofilă (heterolitică)				
10	$A_i^+ + A_j^- \longrightarrow A_i - A_j$ $A_i^+ - A_j^- \longrightarrow A_i = A_j$	A_N	0	1	$R_{10} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -2 \end{bmatrix}$

ține seamă de indexarea atomilor pe care se produc cele trei procese menționate, astfel: $D_E(i,j)$, $A_N(j,k)$ și $D_N(i,k)$ (tabelul 1).

Matricea de reacție este dată de suma:

$$R_{3,1} = R_7 \boxed{+} R_{10} \boxed{+} R_9 \qquad (5)$$

sau:

$$R_{3,1} = \underset{D_E(i,j)}{\begin{matrix} & i & j & k \\ & 2 & -1 & 0 \\ & -1 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \end{matrix}} + \underset{A_N(j,k)}{\begin{matrix} & i & j & k \\ & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 1 \\ & 0 & 1 & -2 \end{matrix}} + \underset{D_N(i,k)}{\begin{matrix} & i & j & k \\ & 0 & 0 & -1 \\ & 0 & 0 & 0 \\ & -1 & 0 & 2 \end{matrix}} =$$

$$= \underset{D_E A_N D_N}{\begin{matrix} & i & j & k \\ & 2 & -1 & -1 \\ & -1 & 0 & 1 \\ & -1 & 1 & 0 \end{matrix}} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix}$$

Această matrice se poate compune și ca o secvență $D_E(A_N D_N)$, după care o matrice D_E se asociază matricii pereche $(A_N D_N)$. Indexarea adoptată pentru reacția (3) este consistentă cu forma $M(5)$ dintre cele șase matrici precedente. Se obține, astfel, suma:

$$R_{3,1} = R_7 \boxed{+} M(5) \qquad (6)$$

adică:

$$R_{3,1} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Matricea rezultată arată că două legături se rup, o legătură se formează și o pereche de electroni neparticipanți rămîne pe specia A_i.

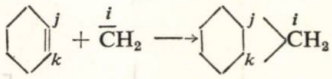
2.2 *Mecanismul 1−, 2+ (adiție)*

Pentru ruperea uneia și formarea a două legături, schema de reacție este:

$$\overline{A_i + A_j\}} - A_k \rightarrow A_j - A_i - A_k \qquad (7)$$

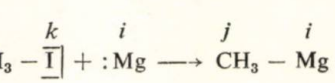
adică inversa reacției (2).

Ca exemplu practic, se ia reacția:



(8)

După un mecanism asemănător, decurge reacția Grignard:



(9)

Se produce mai întîi o disociere nucleofugă (D_N) pe centrul A_j-A_k, o asociere nucleofilă, A_N, a speciilor A_i, A_k și o asociere electrofilă a speciilor A_i, A_j. Este, deci, un proces $D_N A_N A_E$. Ținînd seamă de indexare, matricea de reacție este o însumare a următoarelor matrici elementare (tabelul 1):

$$R_{3,2} = R_9 \boxed{+} R_{10} \boxed{+} R_8 \qquad (10)$$

deci:

$$R_{3,2} = \underset{D_N(j,k)}{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 2 \end{bmatrix}} + \underset{A_N(i,k)}{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix}} + \underset{A_E(i,j)}{\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}} =$$

$$= \underset{D_N A_N A_E}{\begin{bmatrix} -2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}}$$

Dacă această secvență este luată ca o asociere $D_N A_N$ cu A_E, atunci pentru perechea formată indexarea adoptată în reacția (7) este consistentă cu matricea $M(6)$:

$$R_{3,2} = M(6) \boxed{+} R_8 \qquad (11)$$

adică:

$$R_{3,2} = \underset{D_N A_N}{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}} + \underset{A_E}{\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}} = \underset{D_N A_N A_E}{\begin{bmatrix} -2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}}$$

Rezultatul final îl constituie ruperea unei legături printr-un proces de disociere nucleofugă, formarea unei legături prin asociere nucleofilă la perechea de electroni neparticipanți și formarea altei legături, printr-un proces de asociere electrofilă.

3. Matrici de reacție în centri cu patru atomi

Reacțiile care se produc în centrii cu patru atomi cuprind o parte importantă a unor procese întîlnite adesea în chimia organică.

O schemă generală de reacție într-un centru cu patru atomi este următoarea:

$$A_i - \{A_j + A_k\} - A_l \rightarrow A_i - A_k + A_l - A_l \qquad (12)$$

În această reacție, se scindează două legături și se formează alte două. Reacția (12) arată o disociere electrofugă D_E, a speciilor A_i, A_j; specia A_i se asociază, după aceea, electrofil la A_k (proces A_E). Mai departe, A_l se disociază nucleofug, D_N, de A_k, iar acesta se asociază nucleofil, A_N, la A_j. Secvența treptelor de reacție este: $D_E(i,j)$, $A_E(i,k)$, $D_N(k,l)$, $A_N(j,l)$. Matricea de reacție este dată de suma (tabelul 1):

$$R_{4,1} = R_7 \boxed{+} R_8 \boxed{+} R_9 \boxed{+} R_{10} \qquad (13)$$

care, în formă dezvoltată, devine:

$$\underset{D_E(i,j)}{\begin{matrix} & i & j & k & l \\ & 2 & -1 & 0 & 0 \\ & -1 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}} + \underset{A_E(i,k)}{\begin{matrix} & i & j & k & l \\ & -2 & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}} + \underset{D_N(k,l)}{\begin{matrix} & i & j & k & l \\ & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & -1 \\ & 0 & 0 & -1 & 2 \end{matrix}} +$$

$$+\begin{array}{c} i\ j\ k\ l \\ \left[\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \end{array}\right] \end{array} = \begin{array}{c} i\ j\ k\ l \\ \left[\begin{array}{cccc} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{array}\right] \end{array}$$

$A_N(j, l)$ $\qquad$ $D_E A_E D_N A_N$

Secvența treptelor reacției (12) poate fi luată ca asocierea a două perechi, astfel: $D_E A_E$ și $D_N A_N$. În acest caz, indexarea reacției (12) este consistentă cu $M(1)$ pentru $(D_E A_E)$ (i, j, k) și cu $M(6)$, pentru $D_N A_N(j, k, l)$:

$$R_{4,1} = M(1) \left|\overline{\underline{+}}\right| M(6) \tag{14}$$

adică:

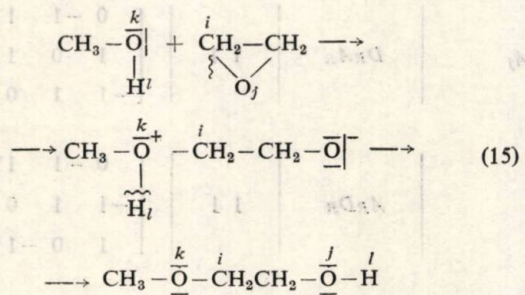
$$\begin{array}{c} i\ j\ k\ l \\ \left[\begin{array}{cccc} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right] \end{array} + \begin{array}{c} i\ j\ k\ l \\ \left[\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{array}\right] \end{array} = \begin{array}{c} i\ j\ k\ l \\ \left[\begin{array}{cccc} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{array}\right] \end{array}$$

$D_E A_E$ $\qquad$ $D_N A_N$ $\qquad$ $D_E A_E D_N A_N$

Matricea rezultată arată că se scindează două legături și se formează alte două.

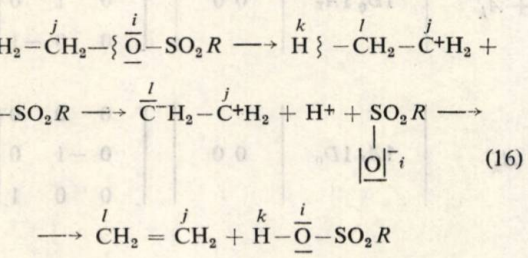
Este interesant să se menționeze că un număr considerabil de reacții din chimia organică urmează secvența corespunzătoare reacției (12) cu matricea $R_{4,1}$. Se dau cîteva exemple practice [5].

Reacția următoare decurge după mecanismul $R_{4,1}$:



(15)

Un alt exemplu practic este reprezentat de eliminarea monomoleculară (El) olefinică:



(16)

Această reacție poate fi interpretată ca un proces $D_N A_N A_N D_N$. Sînt aici două perechi de procese corelate, dintre care una reprezintă forma permutată a celeilalte. Dacă, însă, se adoptă indexarea (permutată) indicată în reacția (16), atunci matricea de reacție este tot $R_{4,1}$.

Este interesant să se observe că circa 51% din reacțiile care se întîlnesc în chimia organică urmează mecanismul de reacție care corespunde centrului cu patru atomi [5]:

1 — mecanismele de substituție electrofilă (S_E) și nucleofilă (S_N) corespund unor reacții în care participă molecule saturate și aromatice;

2 — adiția la legăturile $\rangle C{=}C \langle$ și $-C{\equiv}C-$, $C{=}O$, $C{=}\overline{N}$ și $-C{\equiv}\overline{N}$. În această grupă intră sintezele: azometinelor, oximelor, hidrazonelor, semicarbazonelor, cianhidrinelor, ale unor combinații organometalice; de asemenea, condensarea aldolică și benzoinică etc.;

3 — reacții de eliminare mai ales de tip β, *cis*-eliminările intramoleculare de tip Tschugaev, Cope etc.;

4 — transformările tautomere de tipul: ceto-enol, ciclo-oxo, oxo-lactol;

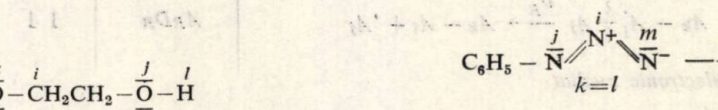
5 — transpoziția Wagner-Meerwein, Wittig, Fischer-Hepp, Hofmann-Martius, Fries, Claisen, Demianov, Amador, Beckmann, Rupe; se adaugă transpoziția benzidinică, transpoziția prototropică, schimbul aminotropic (S_N1', S_N2', transformarea ciclu-lanț), de asemenea, reacțiile intramoleculare Michael, Dieckmann, Barton etc.

4. Matrici de reacție în centri cu cinci atomi

Tipurile de reacții în care se scindează și se formează două legături reprezintă cazul specific al proceselor care decurg în centrii formați din patru atomi. Reacții formal similare pot avea loc, însă, și în centrii cu cinci atomi, conform schemei de reacție:

$$A_i - \{ A_j + A_k - \{ A_l + \overline{A}_m \longrightarrow \overline{A}_i + A_j - A_k + \\ + A_l - A_m \tag{17}$$

Se poate considera, în acest caz, următoarea succesiune a treptelor elementare $A_N D_N D_N A_N$. Aceasta rezultă din următorul exemplu practic [5]:



(18)

Într-adevăr, atomul k se leagă de atomul j printr-un proces A_N. Urmează disocierea nucleofugă (D_N) între speciile j, i, cu transferul unei perechi de electroni la i. Se produce, după aceea disocierea unei legături, printr-un proces D_N, din cele două care leagă atomii k, l. Pasul următor este asocierea nucleofilă (A_N) între l și m. Matricea de reacție este, deci:

$$R_{5,1} = \begin{array}{c} i\ \ j\ \ k\ \ l\ \ m \\ \left[\begin{array}{ccccc} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 \end{array}\right] \begin{array}{l} i \\ j \\ k \\ l \\ m \end{array} \end{array} \qquad A_N D_N D_N A_N$$

O altă schemă generală de reacție într-un centru cu cinci atomi, în care se scindează trei legături și se formează două, este următoarea:

$$A_i - \{ A_j \} - A_m + A_k - \{ A_l \longrightarrow \\ \longrightarrow \overline{A}_i + A_j - A_k + A_l - A_m \tag{19}$$

Tabelul 2

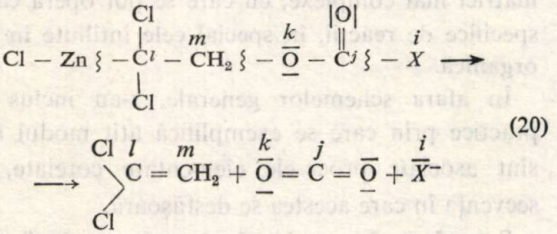
MATRICILE PENTRU PERECHILE DE MECANISME ELEMENTARE TIPICE ÎN CENTRI DE REACȚIE CU TREI ATOMI

Nr.	Schema de reacție	Simbol	Legături 1— 1+	Matricea de reacție
	I. *Substituția electrofilă*, S_E			
	— monomoleculară, S_E1			
1	$A_i - \{ A_j + A_k^+ \xrightarrow{D_E} \overline{A_i^-} + A_j^+ + A_k^+ \xrightarrow{A_E} A_i - A_k + A_j$	$D_E A_E$	1 1	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0. & 0 \end{bmatrix} = R_{11}$
	— bimoleculară, S_E2			
2	$\overline{A_i} - A_k + A_j^+ \xrightarrow{A_E} A_j - A_i^+ - \{ A_k \xrightarrow{D_E} \overline{A_i} - A_j + A_k^+$	$A_E D_E$	1 1	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = R_{12}$
	II. *Substituția nucleofilă*, S_N			
	— monomoleculară, S_N1			
3	$A_i \{ - A_j + \overline{A_k^-} \xrightarrow{D_N} A_i^+ + \overline{A_j^-} + \overline{A_k^-} \xrightarrow{A_N} A_k - A_i + \overline{A_j}$	$D_N A_N$	1 1	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} = R_{13}$
	— bimoleculară, S_N2			
4	$\overline{A_k^-} + A_i - A_j \xrightarrow{A_N} A_k - A_i^- \{ - A_j \xrightarrow{D_N} A_i - A_k + \overline{A_j^-}$	$A_N D_N$	1 1	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & -2 & 0 \\ -1 & 0 & 2 \end{bmatrix} = R_{14}$
	III. *Substituția radicalică*, S_R			
	— monomoleculară, S_R1			
5	$A_i \overset{\{}{\}} A_j + {}^{\cdot}A_k \xrightarrow{D_R} A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j + {}^{\bullet}A_k \xrightarrow{A_R} A_i - A_k + A_j$	$D_R A_R$	1 1	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} = R_{15}$
	— bimoleculară, S_R2			
6	$A_k^{\cdot} + A_i - A_j \xrightarrow{A_R} A_k - A_i^{\cdot} \overset{\{}{\}} A_j \xrightarrow{D_R} A_k - A_i + {}^{\cdot}A_j$	$A_R D_R$	1 1	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} = R_{16}$
	IV. *Transferul monoelectronic mediat*			
	— mecanismul $1D_0\,1A_r$			
7	$A_j^+ + {}^{\cdot}\{ A_i + {}^{\cdot}A_k \xrightarrow{1D_0} A_j^{\cdot} + A_i^+ + {}^{\bullet}A_k \xrightarrow{1A_r} A_j^{\cdot} + {}^{\cdot}A_i + A_k^+$	$1D_0\,1A_r$	0 0	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = R_{17}$
	— mecanismul $1A_r\,1D_0$			
8	$A_j \{^{\cdot} + A_i^+ \xrightarrow{1A_r} A_j^+ + A_i \{^{\bullet} + {}^{\cdot}A_k \xrightarrow{1D_0} A_i^+ + A_j^+ + :A_k^-$	$1A_r\,1D_0$	0 0	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = R_{18}$
	V. *Transferul bielectronic mediat*			
	— mecanismul $2D_0\,2A_r$			
9	$A_i \{: + A_k^{2+} \xrightarrow{2D_0} A_k : + A_i^{2+} + : \{ A_j \xrightarrow{2A_r} A_i : + : A_k + A_k^{2+}$	$2D_0\,2A_r$	0 0	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & +2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} = R_{19}$
	— mecanismul $2A_r\,2D_0$			
10	$A_k : + A_i^{2+} \xrightarrow{2A_r} A_k^{2+} + : A_i + A_j^{2+} \xrightarrow{2D_0} A_i^{2+} + :A_j$	$2A_r\,2D_0$	0 0	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = R_{20}$

Succesiunea celor cinci procese elementare urmează seria D_E, D_EA_E, D_EA_E. Matricea de reacție este:

$$R_{5,2} = \begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k & l & m \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \\ l \\ m \end{matrix} \end{array} \qquad D_E, D_EA_E, D_EA_E$$

Ca exemplu practic de acest tip, se dă reacția:



(20)

5. Matrici de reacție în centri cu șase atomi

Centrii de reacție cu șase atomi sînt exemplificați de următoarea schemă generală:

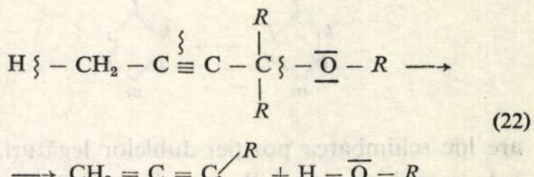
$$A_i - \{A_j + A_k - \{A_l + A_m - \{A_n \longrightarrow$$
$$\longrightarrow A_i - A_n + A_j - A_k + A_l - A_m \qquad (21)$$

Sînt aici scindate electrofil (D_E) trei legături și tot atîtea sînt formate prin procese de asociere electrofilă. Se produce următoarea secvență a treptelor: $D_EA_ED_EA_ED_EA_E$.

Matricea de reacție are forma:

$$R_{6,1} = \begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k & l & m & n \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \\ l \\ m \\ n \end{matrix} \end{array} \qquad D_EA_ED_EA_ED_EA_E$$

Un exemplu practic care decurge după această schemă este:



(22)

O altă schemă include procese nucleolitice. De exemplu:

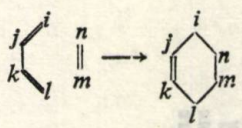
$$A_n\{ - A_i - A_j\{ - A_m + A_k\{ - A_l \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \overline{A}_i - A_j + A_n - A_k + A_l - A_m \qquad (22a)$$

În acest caz, secvența este: $D_NA_ND_ND_NA_N$, căreia îi corespunde matricea de reacție:

$$R_{6,2} = \begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k & l & m & n \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \\ l \\ m \\ n \end{matrix} \end{array} \qquad D_NA_ND_ND_NA_N$$

În centrii de reacție cu șase atomi, decurg reacții importante în sinteza organică. În acest sens, se menționează reacțiile Diels-Alder și transpoziția Cope [3, 6].

În reacția Diels-Alder, compuși cu duble legături conjugate formează un ciclu prin reacția cu o dublă legătură olefinică:



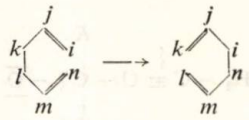
(23)

Tabelul 3

SCHEMELE GENERALE ȘI MATRICILE PENTRU MECANISMELE DE REACȚIE ÎN CENTRI CU MAI MULT DE DOI ATOMI

Nr.	Schema de reacție	Simbol	Legături 1— 1+	Matricea de reacție
	I. *Centri de reacție cu trei atomi*			
1	$A_j\{ - A_i\{ - A_k \rightarrow \overline{A}_i + A_j - A_k$	$D_EA_ED_N$	2 1	$R_{3,1}$
2	$\overline{A}_i + A_j\{ - A_k \rightarrow A_j - A_i - A_k$	$D_NA_NA_E$	1 2	$R_{3,2}$
	II. *Centri de reacție cu patru atomi*			
3	$A_i - \{A_j + A_k\{ - A_l \rightarrow A_i - A_k + A_j - A_l$	$D_EA_ED_NA_N$	2 2	$R_{4,1}$
	III. *Centri de reacție cu cinci atomi*			
4	$A_i - \{A_j + A_k - \{A_l + \overline{A}_m \rightarrow \overline{A}_i + A_j - A_k + A_l - A_m$	$A_ND_ND_NA_N$	2 2	$R_{5,1}$
5	$A_i - \{A_j\{ - A_m + A_k - \{A_l \rightarrow \overline{A}_i + A_j - A_k + A_l - A_m$	$D_ED_EA_ED_EA_E$	3 2	$R_{5,2}$
	IV. *Centri de reacție cu șase atomi*			
6	$A_i - \{A_j + A_k - \{A_l + A_m - \{A_n \rightarrow$ $\rightarrow A_i - A_n + A_j - A_k + A_l - A_m$	$D_ED_EA_ED_EA_E$	3 2	$R_{6,1}$
7	$A_n\{ - A_i - A_j\{ - A_m + A_k - \{A_l \rightarrow$ $\rightarrow \overline{A}_i - A_j + A_n - A_k + A_l - A_m$	$D_NA_ND_ND_NA_N$	3 2	$R_{6,2}$

În transpoziția Cope, dată de reacția:



(24)

are loc schimbarea poziției dublelor legături. În ambele cazuri, matricea de reacție este $R_{6,1}$, deoarece se realizează secvența;

$$D_E A_E D_E A_E D_E A_E.$$

O serie de reacții cunoscute în chimia organică urmează această schemă de reacție [5, 7]: fragmentarea Grob, reacția Blanc, sinteza Bogart, reacția Cannizzaro, reacția Fenton, metoda eliminării a lui Gabriel, decarboxilarea Hammick a acidului picolinic, reacția Hunsdick-Borodin, reacția Ianovsk, sinteza Nef, acilarea reductivă a lui Nenițescu, oxidarea Oppenauer, reacția Reverdin, reacția Serin, lărgirea ciclului a lui Tiffenau-Demjanov, reacția Wagner-Jauregg, reacția Wurz-Fittig, ciclizarea Ziegler etc. În cazul transpozițiilor, se menționează următoarele tipuri [7]: transpoziția pinacol-pinacolină, acilarea, benzilarea, Nametkin, Claisen, Cope, Fischer-Hepp, benzidinarea, 5C-alilică, Favorsk, Perkin, transpoziția 1,2 prin reducere Clemmenson, transpoziția cetenacetalului etc.

În tabelul 3, se prezintă matricile de reacție în centrii cu mai mult de doi atomi.

CONCLUZII

În cadrul lucrărilor de stabilire a matricilor care corespund reacțiilor chimice, s-au studiat schemele generale în centri cu trei, pînă la șase atomi.

S-a arătat modul în care se pot compune matricile mai complicate din matricile simple. Pentru întocmirea programelor de calcul, baza de matrici de reacție poate să conțină, în afara cazurilor tipice, și matrici mai complexe, cu care se pot opera categorii specifice de reacții, în special cele întîlnite în chimia organică.

În afara schemelor generale, s-au inclus cazuri practice prin care se exemplifică atît modul în care sînt asociate procesele elementare corelate, cît și secvența în care acestea se desfășoară.

S-a arătat că, pe măsură ce crește numărul atomilor în centrul de reacție, există variante tot mai complexe în exprimarea căilor specifice de reacție.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38**, 1987, p. 461.
2. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38**, 1987, p. 373.
3. KRATOCHVIL, M., Chem. Listy, **75**, 1981, p. 673.
4. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (București), **35**, 1984, p. 307; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 428.
5. KRATOCHVIL, M., KOČA, J. și KVASNIČKA, V., Chem. Listy, **78**, 1984, p. 1.
6. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (București), **35**, 1984, p. 598; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 441.
7. BART, J.C.J. și GARAGNANI, E., Z. Naturforsch., **31** *b*, 1976, p. 1646; **32** *b*, 1977, p. 455; p. 465 și p. 678.

Intrat în redacție: 30.IV.1987.

recenzii

* * * „24 th International Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts." **Cea de-a 24-a Conferință internațională de chimie coordinativă. Rezumatele comunicărilor.** Chimika Chronika, Atena, număr special, august 1986, 965 pag.

Conferința internațională de chimie coordinativă are loc cu destulă regularitate o dată la doi ani. Ediția din 1986, cea de-a 24-a, a fost organizată la Atena între 24—29 august și s-a bucurat de o numeroasă participare internațională, incluzînd și personalități cunoscute din acest domeniu, precum și de prezentarea unor lucrări valoroase, aflate în linia întîi a frontului actual al cercetării.

Lucrările prezentate au fost grupate în trei categorii — conferințe plenare, comunicări și, majoritatea, postere. O parte dintre lucrări au prezentat un pregnant caracter teoretic, abordînd aspecte actuale ale elucidării naturii legăturii coordinative prin metodele chimiei cuantice, ale cineticii și mecanismului complexării, proprietăților optice și magnetice ale complecșilor, reactivității moleculelor coordinate, structurii clusterilor și complecșilor polinucleari etc.

Un număr mult mai mare de lucrări au fost însă dedicate preparării și caracterizării structurale a unor noi complecși și proprietăților lor. După cum este cunoscut, compușii coordinativi și-au găsit în ultimii ani numeroase și variate utilizări în multe domenii ale chimiei, de exemplu în cataliza omogenă, eterogenă și stereospecifică. Studiul lor este de asemenea important în chimia bioanorganică, pentru clarificarea rolului unor metale în diferite procese biochimice, a structurii unor complecși ai metalelor cu molecule biologice (proteine, acizi nucleici, vitamine, coenzime, nucleotide) și a transferului de electroni în sisteme bioanorganice. Aceste domenii au fost amplu acoperite la Conferință. Astfel, utilizărilor catalitice ale complecșilor le-au fost consacrate 54 de lucrări, iar implicațiilor combinațiilor complexe în chimia bioanorganică peste 100 de lucrări, dovedind interesul prezentat de aceste probleme. Și alte aplicații ale combinațiilor complexe, cum ar fi în electrochimie stocarea și conversia energiei, farmacologie, chimia analitică, sinteza organică și controlul poluării mediului ambiant, au fost de asemenea reprezentate la Conferință prin comunicări interesante.

A. BUTUCELEA

GRIGORE POP
DOINA IVĂNESCU
GHEORGHE MARIA
SORIN STRAJA
OVIDIU MUNTEAN

Conversia etanolului la hidrocarburi

C.Z.: 547.262:547.2:661.183.6

În scopul evaluării posibilităţilor de utilizare a catalizatorilor de tip zeolitic pentru conversia etanolului la hidrocarburi, un experiment factorial a fost condus într-un reactor catalitic de laborator, în strat fix. Modelarea statistică şi cinetică a procesului dă posibilitatea indicării regiunilor de operare de interes pentru conducerea reacţiei.

A factorial experiment was done in a laboratory catalytic, fixed bed reactor in order to estimate the possibilities of using zeolite type catalysts for ethanole conversion to hydrocarbons. The statistical and kinetic modelling of the process states the operating areas of interest for the development of the reaction.

Для оценки возможности использования цеолитных катализаторов для превращения этанола в углеводороды, в лабораторном каталитическом реакторе с неподвижным слоем проводился факториальный эксперимент. Статистическое и кинетическое моделирование процесса дает возможность определить области оперирования, представляющие интерес для управления реакцией.

Atragerea în circuitul economic a unor noi surse de materii prime şi de energie este o necesitate vitală pentru dezvoltarea industriei chimice. Dacă aceste resurse pot fi „regenerabile", avantajele economice devin foarte importante. Cuplarea unei metode de biotehnologie, care poate utiliza materii prime vegetale regenerabile anual, cu transformări chimice ale noii materii prime în benzine, oleflne, sau hidrocarburi aromatice este deosebit de atractivă.

În acest sens, transformarea alcoolului etilic, provenit prin fermentaţie alcoolică din produse vegetale, în hidrocarburi constituie un domeniu de cercetare care poate deveni important pe măsura epuizării resurselor naturale de hidrocarburi. De altfel, etilena produsă pînă în mijlocul anilor'40 era, în proporţie de 50%, obţinută prin deshidratarea etanolului [1].

O comparaţie a principalelor studii referitoare la condiţiile în care s-au desfăşurat experienţele de conversie a etanolului sînt prezentate în tabelul 1.

În lucrare se studiază posibilitatea utilizării catalizatorilor din clasa zeoliţilor ZSM-5 pentru conversia etanolului la hidrocarburi şi se stabilesc condiţiile de operare la nivel de laborator a unui reactor cu strat fix, pentru realizarea randamentelor economice în hidrocarburi. Transformarea a fost caracterizată printr-o stoichiometrie globală, iar pentru viteza procesului catalitic s-a propus, într-o primă etapă, o expresie de viteză globală, de tip omogen, şi de ordinul 1 în raport cu etanolul. S-a determinat, de asemenea, efectul termic al reacţiei.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Conversia etanolului a fost realizată într-un reactor catalitic de laborator, din sticlă, încălzit electric din exterior (fig. 1). Stratul fix de catalizator are un diametru de 20 mm şi conţine 10 cm³ granule de catalizator diluate cu 10 cm³ particule inerte.

Catalizatorul utilizat este un zeolit sintetic, modificat, de tip ZSM-5, conţinînd ioni divalenţi. Catalizatorul este bifuncţional, avînd un raport SiO_2/Al_2O_3 mai mare decît 40 [7]. Granulele de catalizator sînt cilindrice, cu diametrul de 1,5 mm şi lungimea de 3 mm, avînd densitatea în vrac de 0,7 g/cm³.

Stratul catalitic are o suprafaţă specifică de transfer termic solid — gaz ridicată, permiţînd astfel evacuarea căldurii de reacţie din granulele de catalizator şi realizarea unei temperaturi practic constante în granule şi stratul catalitic.

Etanolul lichid (fig. 1), diluat cu apă (*1*) este alimentat în reactor cu o pompă dozimetrică (*2*) şi vaporizat în zona de preîncălzire, umplută cu material inert (*3*). Produşii de reacţie au fost colectaţi după răcire (*7*), rezultînd trei faze: faza gazoasă, faza lichidă organică şi faza lichidă apoasă. Compoziţia fazelor a fost determinată prin analiză gaz-cromatografică [8]. Toate experimentele au fost efectuate la presiunea atmosferică. Stabilitatea relativ bună a granulelor catalitice la temperaturi ridicate (sub 800°C) permite eliminarea depozitelor de cocs prin regenerarea catalizatorului cu aer, la temperaturi de circa 500°C.

Dr. ing. GRIGORE POP, ing. DOINA IVĂNESCU, dr. ing. GHEORGHE MARIA şi dr. ing. SORIN STRAJA, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.
Dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

COMPARAȚIA CONDIȚIILOR ÎN CARE S-AU DESFĂȘURAT STUDIILE PRIVIND CONVERSIA ETANOLULUI LA HIDROCARBURI

	Derouane ș.a. [2]	Whitcraft ș.a. [3]	Sitzmann ș.a. [4]	Sitzmann ș.a. [5]		Costa ș.a. [6]	Datr. proprii
Tip de reactor	strat fix	strat fix	strat fluidizat	strat fix	strat fluidizat	strat fix	strat fix
Temperatură, °C	250—400	300—350	270—340	270	270—340	300—500	300—400
Etanol alimentare, %	100	95—100	7—17%mol	—	7—14%mol	70—96	50—93
WHSV (LHSV), h^{-1}	(0,15—1,24)	0,5—120	—	—	9—30	0,1—4	(0,5—1,6)
Catalizator	H-ZSM-5	ZSM	Al_2O_3/SiO_2 (Akzo)	HA100-5P HA-HPV $Al_2O_3$25%$SiO_2$75%		ZSM-5	ZSM-5 modificat
Presiune, at	1	1—15	1	1	1	0,5—20	1
Conversie, %	aprox. 100	peste 80	50—90	—	50—90	aprox. 100	aprox. 100

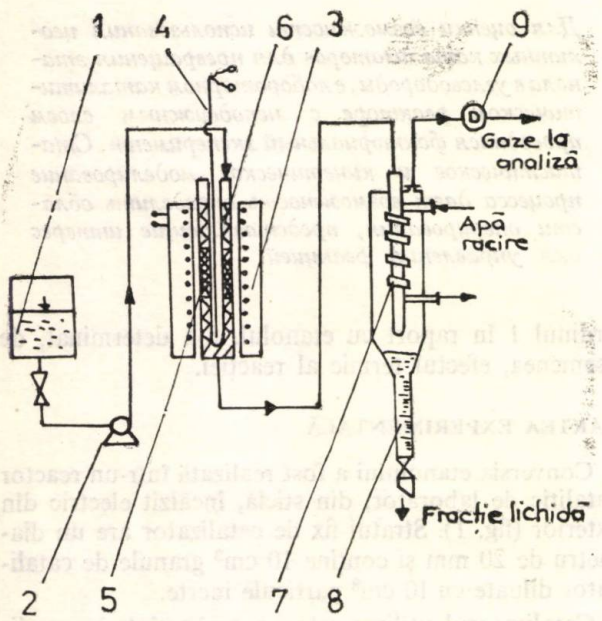


Fig. 1. Instalație experimentală pentru conversia etanolului: *1* — rezervor cu amestec lichid, etanol/apă, de alimentare; *2* — pompă dozimetrică lichid; *3* — sistem electric (termostat) de încălzire; *4* — termocuplu cu teacă de sticlă; *5* — strat catalitic; *6* — strat inert; *7* — serpentină de răcire; *8* — separator de faze lichide, gradat; *9* — debitmetru de gaze.

1. Modelul matematic al procdsului

În scopul studierii distribuției produșilor de reacție pentru diferite condiții experimentale, s-a alcătuit un program factorial, centrat, compus, rotabil, extins pe trei niveluri [9].

S-a considerat că procesul de conversie este influențat în principal de următoarele variabile: temperatura de reacție (T), concentrația etanolului în alimentare (C) și viteza spațială ($LHSV$), adică raportul dintre debitul de lichid alimentat și volumul de catalizator. Valorile numerice ale variabilelor au fost cuprinse în domeniile:

$$300 \leqslant T(^{\circ}C) \leqslant 400;\ 50 \leqslant C(\%) \leqslant 93;\ 0{,}5 \leqslant LHST\,(h^{-1}) \leqslant 1{,}57.$$

Pe baza rezultatelor obținute s-a urmărit identificarea zonelor favorabile pentru conducerea procesului. În acest scop au fost propuși următorii indicatori de performanță:

η_1 — randamentul în etilenă (g etilenă/g etanol pur alimentat);

η_2 — randamentul în aromate (g aromate C_7—C_{10}/g etanol pur alimentat);

η_3 — randamentul în benzine (g fracțiune C_5^+/g etanol pur alimentat).

Indicatorii propuși au fost corelați cu variabilele procesului, propunîndu-se un model matematic empiric, de formă polinomială, de gradul doi:

$$\eta = B_0 + B_1 \cdot C + B^2 \cdot T + B_3(LHSV) + B_4 \cdot C^2 + B_5 \cdot T^2 + B_6(LHSV)^2 + B_7 \cdot C \cdot T + B_8 \cdot C \cdot (LHSV) + B_9 \cdot T \cdot (LHSV) \quad (1)$$

Parametrii modelului, respectiv coeficienții $B_1, B, \ldots, B_9$ au fost identificați utilizînd datele experimentale și un estimator de tipul „celor mai mici pătrate" [10].:

$$\text{Min} \sum_j (\eta_j - (\eta_j)_{exp.})^2 \cdot \quad (2)$$

Valorile parametrilor identificați, împreună cu testele statistice F, corelație multiplă și abaterea-standard a estimatului [9] sînt prezentate în tabelul 2. Din analiza rezultatelor reiese o bună adecvanță a modelului în raport cu datele considerate (teste F mari și coeficienții de corelație de peste 90%).

Predicțiile modelului matematic sînt prezentate în figurile 2—4 pentru o alimentare cu alcool etilic 70% în soluție apoasă. Din analiza diagramelor rezultă că un maxim în benzine se poate obține pentru temperaturi moderate (350°C) și viteze spațiale în jur de 1 h^{-1} (fig. 2). Maximul în fracțiunea de hidrocarburi aromate este atins în condiții similare de reacție (fig. 4), pe cînd un minim în etilenă obținută este prezent la temperaturi mai ridicate (400°C) și viteze spațiale mici (0,5 h^{-1}, fig. 3).

Randamentele în principalii produși de reacție indică o zonă relativ stabilă de conducere a procesului în strat fix, de senzitivitate scăzută în raport cu varia-

Tabelul 2

COEFICIENȚII DE REGRESIE ȘI TESTELE STATISTICE ALE MODELELOR MATEMATICE PENTRU RANDAMENTELE ÎN PRODUȘII DE REACȚIE

	Randament în etilenă (η_1)	Randament în aromate (η_2)	Randament în benzine (η_3)
B_0	4,107	—2,869	—4,183
B_1	$-2,964 \times 10^{-2}$	$1,419 \times 10^{-2}$	$4,052 \times 10^{-2}$
B_2	$-1,092 \times 10^{-2}$	$1,143 \times 10^{-2}$	$1,264 \times 10^{-2}$
B_3	—1,870	1,013	1,658
B_4	$3,712 \times 10^{-5}$	$1,174 \times 10^{-5}$	$-8,698 \times 10^{-5}$
B_5	$7,830 \times 10^{-6}$	$-1,156 \times 10^{-5}$	$-1,275 \times 10^{-5}$
B_6	$2,731 \times 10^{-1}$	$-1,824 \times 10^{-1}$	$-3,218 \times 10^{-1}$
B_7	$3,974 \times 10^{-5}$	$-3,078 \times 10^{-5}$	$-4,566 \times 10^{-5}$
B_8	$7,802 \times 10^{-3}$	$-2,101 \times 10^{-3}$	$-9,391 \times 10^{-3}$
B_9	$2,409 \times 10^{-3}$	$-1,490 \times 10^{-3}$	$-1,054 \times 10^{-3}$
Testul F	4,58	7,96	4,58
Corelație multiplă	0,915	0,954	0,924
Abaterea standard a estimatului	$2,98 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$

bilele considerate ale procesului, la aproximativ 320—350°C și viteză spațială de 1 h^{-1}. Aceste condiții sînt relativ mai puțin severe decît pentru procesul de conversie a metanolului la hidrocarburi, condus la temperaturi de 370—380°C (tabelul 3).

În tabelul 4 se prezintă compoziția comparativă a benzinelor obținute prin diverse procedee. Benzinele obținute din etanol sînt asemănătoare cu cele obținute prin cracare și reformare sau din metanol. Stabilizarea ulterioară a benzinelor rezultate din etanol nu ridică probleme deosebite față de variantele clasice.

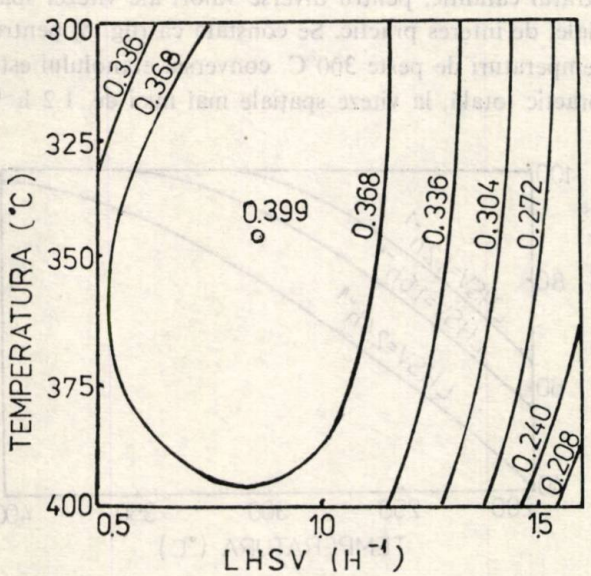


Fig. 2. Randamentul în benzine (g benzine/g etanol) funcție de temperatură și viteză spațială (75% C_2H_5OH alimentat).

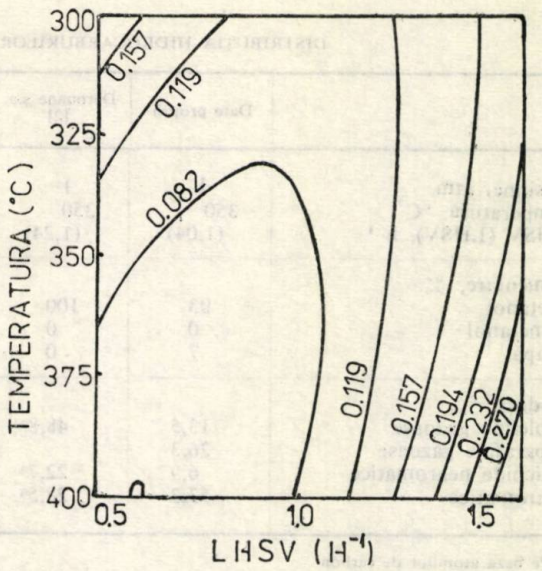


Fig. 3. Randamentul în etilenă (g etilenă/g etanol) funcție de temperatură și viteză spațială (75% C_2H_5OH alimentat).

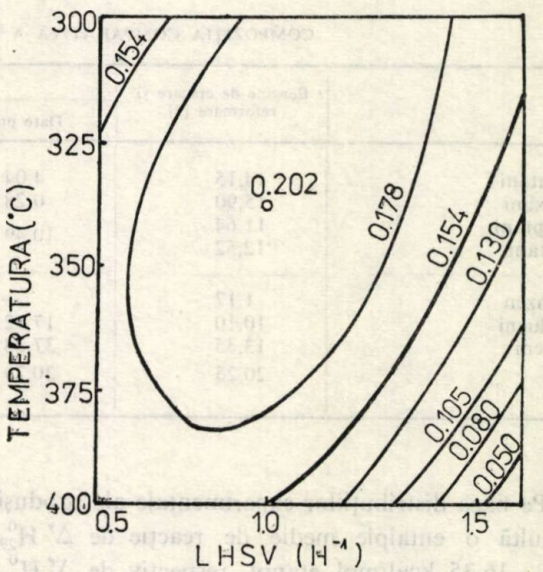


Fig. 4. Randamentul în aromate (g aromate C_7—C_{10}/g etanol) funcție de temperatură și viteză spațială (75% C_2H_5OH alimentat).

2. Termodinamica și cinetica procesului de conversie a etanolului

Analiza compoziției la echilibru, determinată pe baza minimizării funcției de entalpie liberă (Gibbs), utilizînd algoritmul SIMPLEX [13] și date termodinamice [14], indică prezența preponderentă a hidrogenului, a apei, a bioxidului de carbon și a metanului. Produșii de reacție care prezintă interes practic, etenă, aromate, benzine, se găsesc în concentrații departe de starea de echilibru, putînd fi obținuți într-un timp relativ scurt de contact cu catalizatorul.

Considerînd reacția chimică descrisă printr-o stoichiometrie globală:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{k} \text{hidrocarburi} + H_2O, \quad (3)$$

se constată deplasarea puternică spre dreapta a echilibrului, reacția fiind considerată practic ireversibilă.

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA HIDROCARBURILOR (%) COMPARATIV CU DATE DIN LITERATURĂ

	Date proprii	Derouane ș.a. [2]	Whitcraft ș.a. [3]	Whitcraft ș.a. [3]	Costa ș.a. [6]	Chang ș.a. [11]	Pop ș.a. [12]
Presiune, atm	1	1	1	15	1	1	1
Temperatură, °C	350	350	350	350	300	370	381
WHSV (LHSV), h^{-1}	(1,04)	(1,24)	2,395	2,395	0,5	(1)	(0,975)
Alimentare, %							
— etanol	93	100	95	95	96	0	0
— metanol	0	0	0	0	0	100	100
— apă	7	0	5	5	4	0	0
Produși, %:							
— olefine gazoase	13,5	48,8[a]	94	15	16,3	14,0	20,54
— parafine gazoase	26,3				32,7	29,8	20,34
— lichide nearomatice	6,9	22,7[a]	1	55	37,3	14,0	16,30
— aromatice	53,3	28,5[a]	5	25	18,9	42,2	41,82

a) Pe baza atomilor de carbon

Tabelul 4

COMPOZIȚIA COMPARATIVĂ A BENZINELOR OBȚINUTE ÎN DIVERSE PROCESE

	Benzine de cracare și reformare [3]	Benzine din etanol		Benzine din metanol	
		Date proprii	Whicraft ș.a. [3]	Chang ș.a. [11]	Pop ș.a. [12]
Pentani	14,15	4,04	18,91		
Hexani	15,90	0,28	19,87	25,20	27,50
Heptani	11,64	10,49	11,02		
Octani	12,52		6,84		
Benzen	1,17	—	—	3,00	—
Tolueni	10,10	17,12	8,48	18,95	11,20
Xileni	13,35	37,28	12,79	32,49	38,80
C_9^+	20,25	30,79	22,01	20,36	22,50

Pe baza distribuțiilor experimentale ale produșilor, rezultă o entalpie medie de reacție de $\Delta^r H^0_{298} = -16{,}35$ kcal/mol etanol, respectiv de $\Delta^r H^0_{623} = -16{,}74$ kcal/mol etanol.

În această etapă a cercetărilor s-a încercat descrierea cineticii procesului printr-o expresie de viteză globală, de tip omogen, de ordinul întîi în raport cu etanolul. Considerînd un model pseudoomogen, ideal, cu deplasare unidirecțională, pentru reactorul experimental, s-a determinat constanta de viteză prin metoda integrală [15]. Parametrii cinetici, respectiv constanta preexponențială k_0 și energia de activare E, din expresia de tip Arrhenius, au fost identificați printr-o procedură de regresie liniară pe baza valorilor experimentale ale conversiei determinate la 5 temperaturi diferite. S-a obținut expresia:

$$k = 441{,}75 \exp(-7035/RT),\ s^{-1}. \quad (4)$$

De remarcat că valorile relativ mici ale parametrilor k_0, E reflectă includerea factorilor de transfer, neeplicitați în modelul ideal omogen adoptat pentru reactorul experimental.

Utilizînd expresia de viteză de reacție identificată, s-a determinat conversia etanolului la ieșirea din stratul catalitic, pentru diverse valori ale vitezei spațiale, de interes practic. Se constată că (fig. 5) pentru temperaturi de peste 300°C, conversia etanolului este practic totală, la viteze spațiale mai mici de 1,2 h^{-1}.

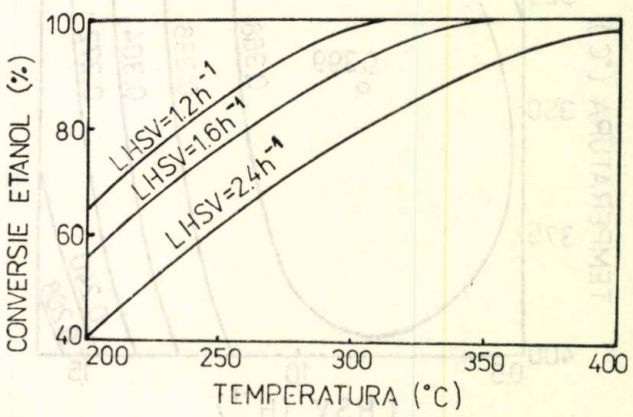


Fig. 5. Conversia etanolului funcție de temperatură, pentru diverse viteze spațiale.

CONCLUZII

Din analiza comparativă a distribuției hidrocarburilor prezentată în tabelul 3 reiese o selectivitate mai ridicată în aromate a reacției de conversie a etanolului, în prezența catalizatorului studiat în această lucrare, față de variante similare din literatură.

Condițiile de lucru, respectiv presiunea, temperatura și viteza spațială, sînt moderate, fiind asemănătoare cu cele indicate de alți cercetători. Este de relevat asemănarea procesului de conversie a etanolului la hidrocarburi cu procesul de conversie a metanolului la hidrocarburi.

Entalpia de reacție (aprox. −16,5 kcal/mol etanol) asigură o autonomie energetică relativă a procesului de conversie a etanolului, comparativ cu conversia metanolului (aprox. −12 kcal/mol metanol).

În ipotezele lipsei gradienților inter- și intraparticulă de temperatură și concentrație, viteza globală de transformare a etanolului poate fi descrisă satisfăcător de o cinetică ireversibilă de ordin 1.

Bibliografie

1. KOCHAR, N. K., MERIMS, R. și PADIA, A. S., Chem. Eng. Progr. iun. 1981, p. 66.
2. DEROUANE, E. G., NAGY, J. B., DEJAIFVE, P., van HOFF, J.H.C., SPEKMAN, B., VEDRINE, J. C. și NACCACHE, C., J. Catal. 53, 1978, p. 40.
3. WHITCRAFT, D. R., VERYKLOS, X. E. și MUTHARASAN, R., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22, 1983, p. 452.
4. SITZMANN, W., EMIG, G. și WERTHER, J., DECHEMA Arbeitsausschusses „Technische Reaktionen", Königstein, febr., 1986a, p. 2.
5. SITZMANN, W., WERTHER, J., BÖCK, W. și EMIG, G., VDI Ber., 1986b, p. 587.
6. COSTA, E., UGUINA, A., AGUADO, J. și HERNANDEZ, P. J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 1985, p. 239.
7. POP, G., MUSCA, G., TOMI, P., POP, E., IVANUS, G., NICULAE, G. și BOERU, R., Brevet R.S.R., nr. 87413, 1985.
8. POP, G., PETRE, C., IVANUS, G. și TOMI, P., Neftehimia, 19, 1979, p. 535.
9. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentării cu aplicații în tehnologia chimică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976.
10. HIMMELBLAU, D. M. „Process analysis by statistical methods", Wiley, New York, 1970.
11. CHANG, C. D., LANG, W. H. și BELL, W. K., Chem. Ind. (Dekker), 5, 1981, p. 73.
12. POP, G., MUSCA, G., MARIA, G., STRAJA, S., MIHAIL, R., Ind. Engng. Chem. Product Res. Dev. 25, 1986, p. 208.
13. DANTZIG, G. B., Programming in linear structure, Comptroller, USAF, Washington D.C., febr. 1948.
14. PERRY, J. „Chemical engineer's handbook", McGraw-Hill, New York, 1969.
15. HIMMELBLAU, D. M., JONES, C. R. și BISCHOFF, K. R., Ind. Eng. Chem. Fundam. 6, 1967, p. 539.

Intrat în redacție: 23.IV.1987

brevete

COMPOZIȚIA LUBRIFIANTĂ ANTIUZURĂ ȘI DE EXTREMĂ PRESIUNE

Brevet R.S.R. nr. 90286

Invenția se referă la o compoziție lubrifiantă, care conferă cuplelor de frecare protecție la uzură, ruginire, coroziune și presiuni ridicate.

Compoziția, conform invenției, este constituită din 82−98% gr. ulei mineral de tip parafinic sau naftenic sau amestecuri din acestea, avînd viscozitatea de 92−102 cSt la 50°C, și din 2−18% gr. aditivi constituiți din 0,46−4,3% gr. parafină clorurată, 0,1−0,5% gr. săruri de calciu sau bariu ale acizilor alchilarilsulfonici sau alchilfenolați de calciu sau de bariu, 0,3−2,5% gr. polialchilmetacrilat, 0,2−2,0% gr. polialchilensuccinamidă, 0,08−0,4% gr. alchilnaftalină și 0,001−0,003% gr. ulei siliconic.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

− conferă o lubrifiere eficace și de lungă durată suprafețelor de frecare în condiții de presiuni mari și temperaturi ridicate;

− asigură protecție la uzură, coroziune și ruginire a cuplelor de frecare;

− conduce la reducerea consumurilor energetice.

Dosar nr. 117092
Data înregistrării: 03.01.85
Data publicării: 30.09.86
Int. Cl.[4]: C10M1/00

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării, Ploiești
Titular: Combinatul Petrochimic Teleajen, județul Prahova

PROCEDEU DE CURĂȚARE CHIMICĂ A FITINGURILOR DIN OȚEL INOXIDABIL

Brevet R.S.R. nr. 90383

Conform procedeului descris, mai întîi se execută o precurățare a fitingurilor, prin periere cu perii de sîrmă din oțel inoxidabil, urmată de o degresare chimică prin imersare într-o soluție alcalină pe bază de fosfați conținînd 40% P_2O_5 și avînd o alcalinitate de 21%, cu o concentrație de 50 g/l, la temperatura de 80+90°C, timp de 20−40 min, după care fitingurile sînt imersate în soluție apoasă de HNO_3 10% la temperatura de 60−70°C, timp de 15−25 min pentru decapare. Fitingurile sînt apoi decapate prin imersare într-un amestec format din 14−17% HF concentrat, 20−21% HNO_3 concentrat și 63−64% apă, la temperatura ambiantă, timp de 20−50 min, urmată de neutralizare în soluție de Na_2CO_3 5% la temperatura ambiantă timp de 20 min și, în final, se pasivează prin imersare într-o soluție apoasă de HNO_3 10%, la temperatura de 40−60°C, timp de 30 min.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

− suprafața curățată prezintă un aspect corespunzător, lipsit de oxizi, pete și alte impurități;

− piesele curățate au o rezistență superioară la coroziune;

− curățarea se realizează cu un consum scăzut de reactivi;

− operația de decapare se realizează la temperatura ambiantă, fapt care ușurează condițiile de lucru, manipulare, nocivitate.

Dosar nr. 116741
Data înregistrării: 19.12.84
Data publicării: 30.09.86
Int. Cl[4]: C23G1/02

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorosive, Lacuri și Vopsele, București
Titular: Întreprinderea de Utilaj Chimic, Făgăraș, județul Brașov

AURELIA ŞTEFĂNESCU
STELA FLORESCU
MARIA ROB

2-Etilhexil sulfatul de sodiu, component al sistemelor sinergetice de agenţi de suprafaţă

C..Z.: 661.185

Se prezintă studiile întreprinse pentru stabilirea sinergismelor între 2-etilhexil sulfatul de sodiu şi agenţi de suprafaţă utilizaţi curent în detergenţi. Sinergismele s-au studiat din punctul de vedere al proprietăţii de spălare şi al concentraţiei critice micelare. S-au pus în evidenţă amestecuri sinergetice de agenţi de suprafaţă, amestecuri care pot să constituie bază de substanţă activă pentru detergenţi granulaţi.

The present paper consists of the studies done in order to establish the synergisms between the 2-ethylhexyl sodium sulphate and the surfactants currently used in detergents. The synergisms were studied from the viewpoint of the washing properties and of the micellar crytical concentration. These studies made evident the synergetic surfactant mixtures which may represent the active substance basis for the granular detergents.

Статья содержит работы, проведенные для определения синергизма между 2-этилгексилсульфатом натрия и поверхностноактивными веществами которые используются обычно в производстве детергентов. Синергизмы изучались с точки зрения моющих свойств и критической мицеллярной концентрации. В этих работах были определены синергетические смеси поверхностноактивных веществ которые могут представлять собой источник активного вещества для гранулированных детергентов.

Problema sinergismelor între diverşi agenţi de suprafaţă, studiate din punctul de vedere al proprietăţilor lor fizico-chimice, constituie o problemă de studiu pentru mulţi cercetători.

Lucrările întreprinse au urmărit obţinerea unor amestecuri sinergetice între 2-etilhexil sulfatul de sodiu şi alţi agenţi de suprafaţă (ca bază de substanţă activă pentru detergenţi).

2-Etilhexil sulfatul de sodiu este un agent de suprafaţă cu slabe proprietăţi coloidale, explicate prin însăşi structura moleculei sale.

S-a plecat de la premiza că amestecînd 2-etilhexil sulfatul de sodiu cu alţi agenţi de suprafaţă, care posedă o parte nepolară mai hidrofobă, s-ar putea obţine sinergisme ale unor proprietăţi fizico-chimice.

Studiile pentru stabilirea amestecurilor sinergetice de agenţi de suprafaţă au avut în vedere determinarea a două proprietăţi de bază ale agenţilor de suprafaţă, şi anume: concentraţia critică micelară (c_K) şi puterea de spălare. S-au studiat următoarele sisteme binare şi ternare între 2-etilhexil sulfatul de sodiu şi alţi agenţi anionici:

— achil sulfaţi superiori: 2-etilhexil sulfat de sodiu;

— dodecilbenzen sulfonat de sodiu: 2-etilhexil sulfat de sodiu;

— dodecilbenzen sulfonat de sodiu: 2-etilhexil sulfat de sodiu: săpun.

Chim. AURELIA ŞTEFĂNESCU, ing. STELA FLORESCU şi chim. MARIA ROB, ICECHIM—Bucureşti.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale folosite

— 2-etilhexil sulfat de sodiu 2EHSNa; 1-alchilbenzen sufonat de sodiu, cu o lungime medie a lanţului alchil de 11,9 atomi de carbon, DBSNa; alchil C_{12}—C_{14} sulfat de sodiu, A (C_{12}—C_{14}) SNa; alchil C_{12}—C_{18} sulfat de sodiu, A (C_{12}—C_{18}) SNa; săpun din acizi de untură hidrogenaţi. Materialele folosite au fost de provenienţă indigenă.

Metode de testare

— Concentraţia critică micelară (c_K) s-a determinat din curbele tensiunii superficiale (γ) în funcţie de

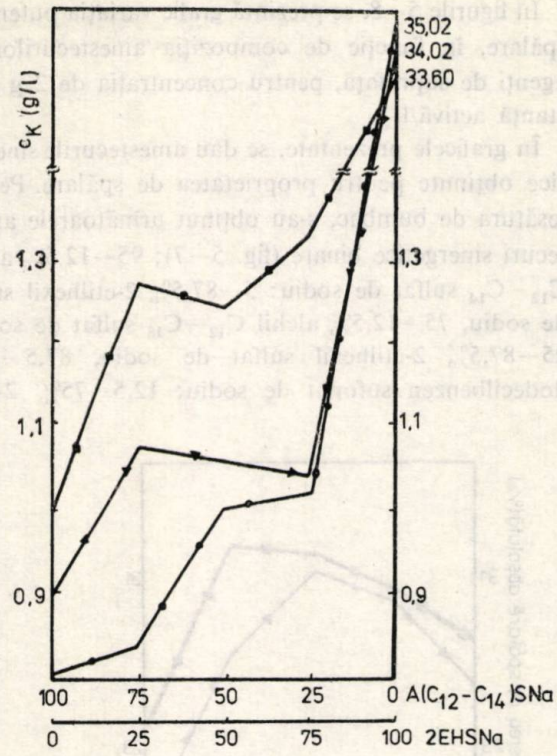


Fig. 1. Variaţia concentraţiei critice micelare funcţie de compoziţia amestecurilor de A(C_{12}—C_{14}) SNa:2EHSNa, la temperatura de 40°C (·), 60°C (▲) şi 80°C (■).

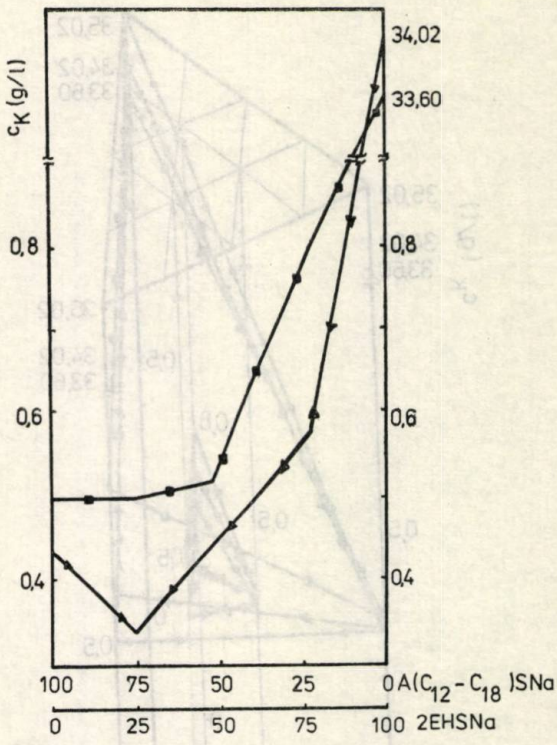


Fig. 2. Variaţia concentraţiei critice micelare funcţie de compoziţia amestecurilor de A(C_{12}—C_{18}) SNa:2EHSNa, la temperatura de 60°C (▲) şi 80°C (■).

concentraţie; tensiunea superficială a soluţiilor de agenţi de suprafaţă s-a determinat cu tensiometrul Lauda (metoda prin întinderea filmului lichid), la temperaturi stabilite în funcţie de punctul Kraft, în domeniul temperaturilor de spălare a articolelor textile (40—80°C); determinările de tensiune superficială s-au efectuat pe substanţe obţinute industrial, purificate în laborator;

— puterea de spălare s-a determinat prin măsurarea gradului de curăţire a unei ţesături murdărită standard, după spălarea în soluţia apoasă a agentului de suprafaţă; determinarea s-a efectuat pe ţesătură de bumbac la 80°C şi pe ţesătură de bumbac-poliester (35/65) la 60°C.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

I. Stabilirea amestecurilor sinergetice pe baza determinărilor de concentraţie critică micelară

Determinările de concentraţie critică micelară s-au efectuat pe următoarele amestecuri:

— alchil C_{12}—C_{14} sulfat de sodiu: 2-etilhexil sulfat de sodiu;

— alchil C_{12}—C_{18} sulfat de sodiu: 2-etilhexil sulfat de sodiu;

— 1-dodecilbenzen sulfonat de sodiu: 2-etilhexil sulfat de sodiu;

— 1-dodecilbenzen sulfonat de sodiu: 2-etilhexil sulfat de sodiu: săpun.

În figurile 1—4, se prezintă grafic variaţia concentraţiei critice micelare, în funcţie de compoziţia amestecurilor de agenţi de suprafaţă.

Din graficele prezentate, se observă sinergisme ale concentraţiei critice micelare pentru amestecurile de

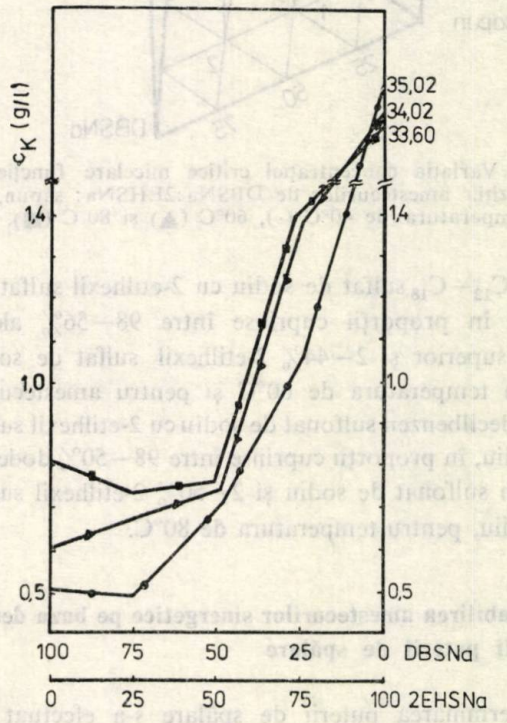


Fig. 3. Variaţia concentraţiei critice micelare funcţie de compoziţia amestecurilor de DBSNa:2EHSNa, la temperatura de 40°C (·), 60°C (▲) şi 80°C (■).

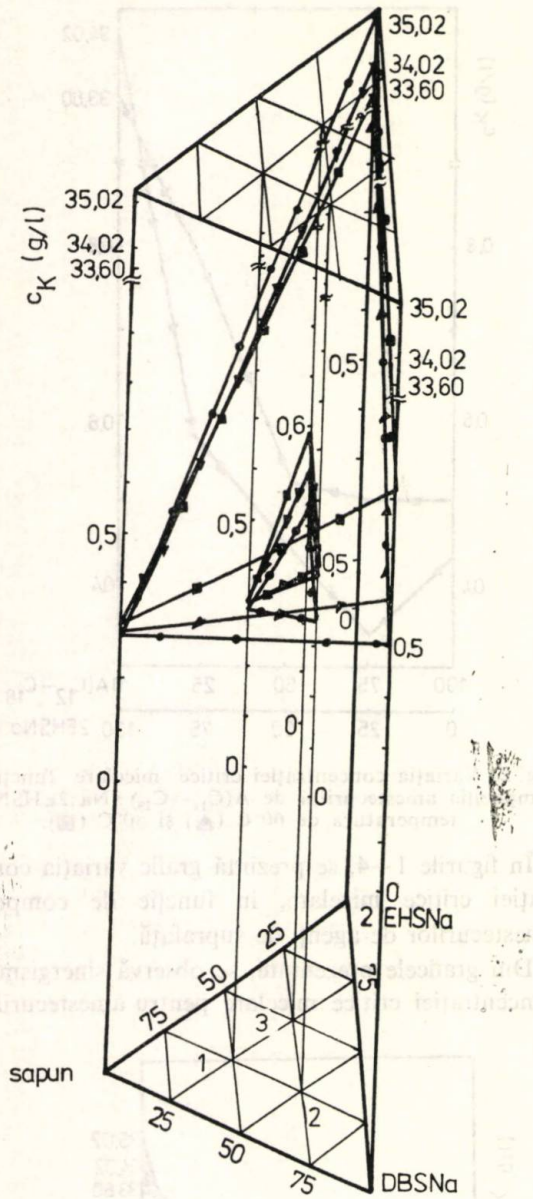


Fig. 4. Variaţia concentraţiei critice micelare funcţie de compoziţia amestecurilor de DBSNa:2EHSNa: săpun, la temperatura de 40°C (·), 60°C (▲) şi 80°C (■).

alchil $C_{12}-C_{18}$ sulfat de sodiu cu 2-etilhexil sulfat de sodiu, în proporţii cuprinse între 98—56% alchil sulfat superior şi 2—44% 2-etilhexil sulfat de sodiu pentru temperatura de 60°C şi pentru amestecurile de dodecilbenzen sulfonat de sodiu cu 2-etilhexil sulfat de sodiu, în proporţii cuprinse între 98—50% dodecilbenzen sulfonat de sodiu şi 2—50% 2-etilhexil sulfat de sodiu, pentru temperatura de 80°C.

II. Stabilirea amestecurilor sinergetice pe baza determinării puterii de spălare

Determinarea puterii de spălare s-a efectuat pe aceleaşi amestecuri de agenţi de suprafaţă menţionaţi la I.

În figurile 5—8, se prezintă grafic variaţia puterii de spălare, în funcţie de compoziţia amestecurilor de agenţi de suprafaţă, pentru concentraţia de 2 g substanţă activă/l.

În graficele prezentate, se dau amestecurile sinergetice obţinute pentru proprietatea de spălare. Pentru ţesătura de bumbac, s-au obţinut următoarele amestecuri sinergetice binare (fig. 5—7); 95—12,5% alchil $C_{12}-C_{14}$ sulfat de sodiu: 5—87,5% 2-etilhexil sulfat de sodiu, 75—12,5% alchil $C_{12}-C_{18}$ sulfat de sodiu: 25—87,5% 2-etilhexil sulfat de sodiu, 87,5—25% dodecilbenzen sufonat de sodiu: 12,5—75% 2-etil-

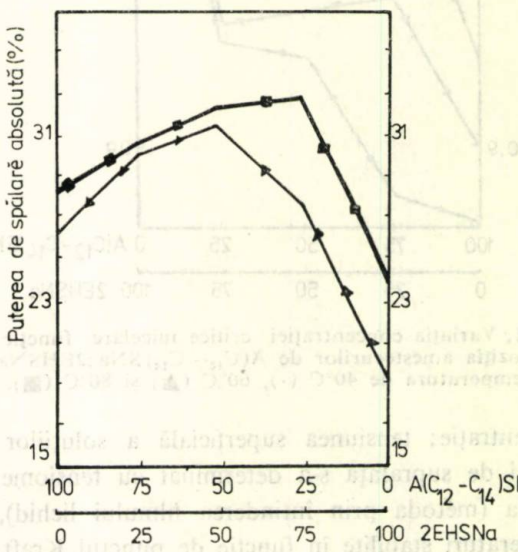


Fig. 5. Variaţia puterii de spălare funcţie de compoziţia amestecurilor de A($C_{12}-C_{14}$) SNa:2EHSNa, pe ţesătură de bumbac-poliester la 60°C (▲) şi pe ţesătură de bumbac la 80°C (■).

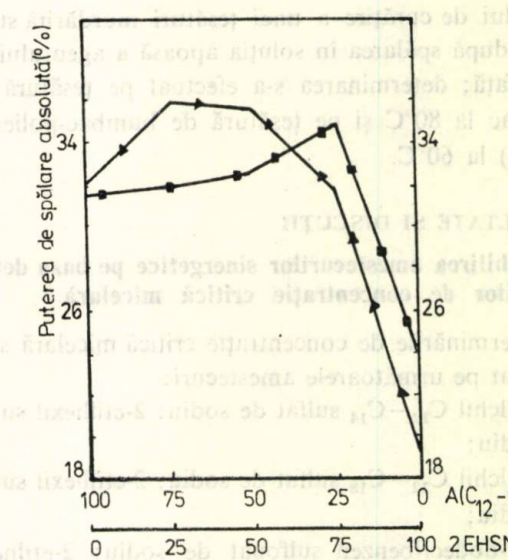


Fig. 6 Variaţia puterii de spălare funcţie de compoziţia amestecurilor de A($C_{12}-C_{18}$) SNa:2EHSNa, pe ţesătură de bumbac-poliester la 60°C (▲) şi pe ţesătură de bumbac la 80°C (■).

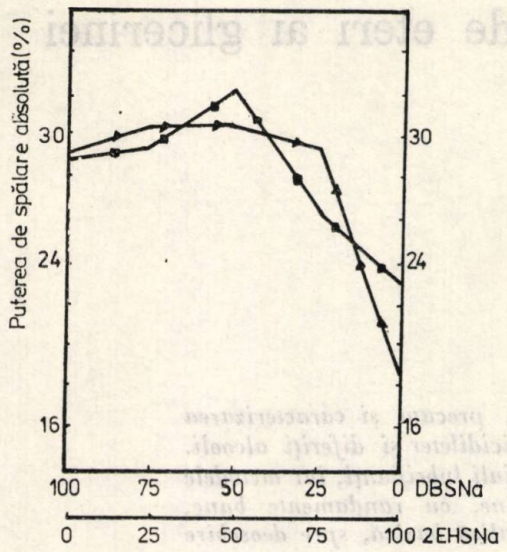


Fig. 7. Variaţia puterii de spălare funcţie de compoziţia amestecurilor de DBSNa:2EHSNa, pe ţesătură de bumbac-poliester la 60°C (▲) şi pe ţesătură de bumbac la 80°C (■).

hexil sulfat de sodiu. Pentru ţesătura de bumbac-poliester, s-au obţinut următoarele amestecuri sinergetice binare (fig. 5—7): 95—25% alchil C_{12}—C_{14} sulfat de sodiu: 5—75% 2-etilhexil sulfat de sodiu, 95—67% alchil C_{12}—C_{18} sulfat de sodiu: 5—33% 2-etilhexilsulfat de sodiu, 95—67% dodecilbenzen sulfonat de sodiu: 5—33% 2-etilhexil sulfat de sodiu. Conform graficului prezentat în figura 8, se constată că, şi în situaţia amestecului ternar studiat, s-au obţinut sinergisme ale puterii de spălare pe ambele ţesături testate. Aceste amestecuri sînt:

DBSNa, %	2EHSNa, %	săpun, %
50	25	25
25	50	25
25	25	50

Comparînd rezultatele obţinute la determinarea celor două proprietăţi (concentraţia critică micelară şi puterea de spălare), se constată că, la determinarea puterii de spălare, s-a pus în evidenţă un număr mai mare de amestecuri sinergetice între agenţii de suprafaţă studiaţi. Această comportare se explică prin faptul că spălarea ţesăturilor este un proces care implică o acţiune fizico-chimică complexă, în spălare intervenind fenomene de udare, emulsionare, peptizare dizolvare micelară, defloculare etc.

CONCLUZII

1. Din cercetările efectuate, se constată că 2-etilhexil sulfatul de sodiu — un agent de suprafaţă anionic cu slabe proprietăţi coloidale — se combină în mod avantajos cu agenţii de suprafaţă uzuali în dome-

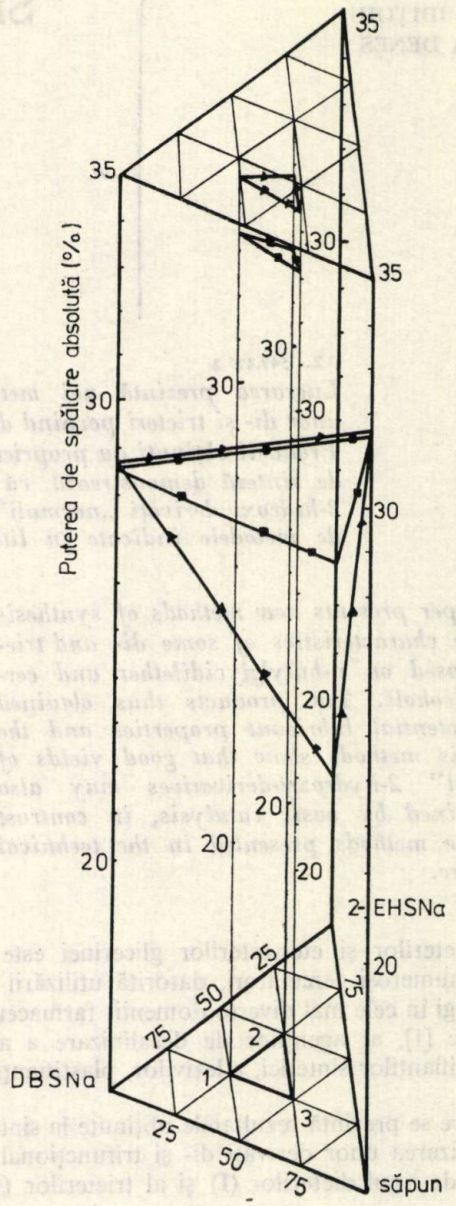


Fig. 8. Variaţia puterii de spălare funcţie de compoziţia amestecurilor de DBSNa:2EHSNa: săpun, pe ţesătură da bumbac-poliester la 60°C (▲) şi pe ţesătura de bumbac la 80°C (■).

niul detergenţilor (dodecilbenzen sulfonat de sodiu, alchil sulfaţi superiori, săpun), pentru a forma amestecuri sinergetice. Acest fapt se explică prin comicelizarea în soluţie a celor doi sau trei componenţi care formează amestecul.

2. Din punct de vedere practic, amestecurile sinergetice obţinute pot constitui baza de substanţă activă pentru formularea unor detergenţi.

3. Utilizarea 2-etilhexil sulfatului de sodiu drept componentă activă în amestecuri de agenţi de suprafaţă are importanţă economică, prin lărgirea gamei de substanţe active pentru detergenţi.

Intrat în redacţie: 16.III.1987.

MARIA NUȚIU
CORNELIA IDIȚOIU
ELISABETA DENES

Sinteze de eteri ai glicerinei

C.Z.: 547.426.2

Lucrarea prezintă noi metode sintetice, precum și caracterizarea unor di- și trieteri pornind de la n*-butilglicidileter și diferiți alcooli. Produșii obținuți au proprietăți de potențiali lubrifianți, iar metodele de sinteză demonstrează că se pot obține, cu randamente bune, 2-hidroxi derivați „normali" și prin cataliză bazică, spre deosebire de metodele indicate în literatură.*

The paper presents new methods of synthesis and the characteristics of some di- and triethers based on n*-butylglycidilether and certain alcohols. The products thus obtained have potential lubricant properties and the synthesis methods show that good yields of „normal" 2-hydroxy-derivatives may also be obtained by basic catalysis, in contrast with the methods presented in the technical literature.*

В работе представлены новые синтетические методы, а также и характеристика некоторых ди- и триэфиров на основе н-бутилглицидилэфира и разных спиртов. Полученные соединения представляют собой потенциальные смазки, а методы синтеза демонстрируют, что можно получить с хорошим выходом «нормальные» 2-гидрокси производные и через щелочный катализ, в отличии от указанных в литературе методов.

Studiul eterilor și eter-esterilor glicerinei este în atenția a numeroși cercetători, datorită utilizării lor tot mai largi în cele mai diverse domenii: farmaceutic și cosmetic [1], al agenților de desalinizare a apei [2], al lubrifianților sintetici, adezivilor, plastifianților [3—5] etc.

În lucrare se prezintă rezultatele obținute la sinteza și caracterizarea unor derivați di- și trifuncționali ai glicerinei, de tipul dieterilor (I) și al trieterilor (II):

$$n\text{-}C_4H_9-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OR \quad (I)$$

$$RO-CH(OR')-CH_2OR'' \quad (II)$$

Calea urmată în sinteza di- și trieterilor este redată de următoarele reacții generale:

$$Cl-CH_2-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2 + ROH \rightarrow RO-CH_2\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2 + HCl \quad (1)$$

$$RO-CH_2-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2 + R'OH \rightarrow$$

$$\rightarrow RO-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-OR' + RO-CH_2-\underset{OR'}{CH}-CH_2OH \quad (2)$$

$$RO-CH_2-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2 + 2R'-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow RO-CH_2-\underset{OR'}{CH}-CH_2-OR' \quad (a) \quad (3)$$

$$RO-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-OR' + R''-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow RO-CH_2-\underset{OR''}{CH}-CH_2-OR' \quad (b) \quad (4)$$

Cu unii alcooli inferiori, reacția (1) poate avea loc într-o singură etapă, dar cu alcoolii medii și superiori, precum și cu fenolii, reacția se produce în două trepte:

$$Cl-CH_2-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2 + R-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-OR \quad (5)$$

$$\underset{Cl}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-CH_2-OR \rightarrow CH_2\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2-OR + HCl \quad (6)$$

Pentru reacția (5), literatura indică o cataliză acidă cu H_2SO_4 [6], BF_3 [7—10] sau $SnCl_2$ [11]. Reacția (6) se desfășoară în soluție apoasă de NaOH [7, 11, 12] sau în solvenți organici [13].

n-Butilglicidileterul se poate obține, conform datelor din literatură [11, 14], prin adiția *n*-butanolului la epiclorhidrină catalizată de BF_3, urmată de dehidroclorurare în prezența unei soluții concentrate de NaOH.

Dr. chim. MARIA NUȚIU, dr. ing. CORNELIA IDIȚOIU și ing. ELISABETA DENES, Institutul Politehnic—Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Obținerea 1-clor-2-hidroxi-3-alcoxipropanului se poate realiza pe lîngă reacția (5) și din 1-clor-2,3-dihidroxipropan și alchene, produsul putîndu-se izola ca atare, sau transforma ulterior în glicidileter [15]. Acest procedeu prezintă, însă, dezavantajul că duce la un amestec de izomeri.

În privința reacțiilor (2)—(4), se știe că raportul dintre izomerii (*a*) și (*b*) depinde de temperatură și de *p*H-ul mediului [16—18]. Drept produși „normali" se consideră izomerii (*a*), a căror formare este favorizată de *p*H neutru, și produși „anormali" cei cu structura (*b*), favorizați de *p*H acid [18]. Cu ocazia cercetărilor s-a constatat că produșii „normali" se pot obține cu rezultate bune și în mediu bazic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Butilglicidileterul, care a reprezentat substanța de pornire în toate sintezele, a fost obținut conform indicațiilor din literatură [11, 14]. Acesta a fost apoi transformat în 1,3-dieteri și în 1,2,3-trieteri ai glicerinei, prin tratare cu alcooli sau fenoli. Urmărind mersul acestor reacții în cataliză acidă (cu H_2SO_4 și cu BF_3) și bazică (cu RONa), s-au elaborat două procedee generale de sinteză, unul pentru 1,3-dieteri și altul pentru trieterii micști ai glicerinei.

1,3-Dieterii corespunzători structurii (I), în care R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_8H_{17}, s-au obținut după cum urmează:

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent de reflux, termometru și pîlnie de picurare, se introduc 0,45 moli alcool, peste care se adaugă treptat 0,22 moli sodiu metalic. După ce tot sodiul a reacționat, se picură 0,22 moli butilglicidileter și se încălzește balonul pe baia de apă la circa 60°C timp de 5 h. După răcire, amestecul de reacție se spală cu o soluție apoasă 10% H_2SO_4 și apoi cu apă, pînă la *p*H neutru. Se separă faza organică, se usucă pe Na_2SO_4 anhidru și se distilează la presiune redusă.

În cazul dieterilor de tip (I) în care R = aril și anume C_6H_5 și *p*-CH_3—C_6H_4, procedeul este puțin modificat.

Astfel în reactorul prevăzut și cu agitator se dizolvă 0,15 moli fenol în 40 ml dioxan, după care se adaugă sub agitare 0,075 moli NaOH solid. După dizolvarea acestuia, se picură 0,075 moli butilglicidileter timp de o oră, sub agitare, menținînd temperatura la 30°C. Reacția se definitivează, prin încălzire pe baia de apă la 60°C timp de șase ore, după care amestecul de reacție se spală succesiv, cu soluție apoasă 10% H_2SO_4 și cu apă, pînă la *p*H neutru. Faza organică se separă și se usucă, apoi se distilează la presiune redusă.

Trieterul corespunzător structurii (II), în care R′ = R″ = C_8H_{17} s-a obținut într-o instalație similară celei descrise. În balonul de reacție se introduc 0,138 moli 2-etilhexanol și 1,6 ml H_2SO_4 concentrat. Se încălzește amestecul la 130°C și se adaugă în picături 0,069 moli butil-glicidileter. Se menține reacția la această temperatură, sub agitare, timp de cinci ore. După răcire, masa de reacție se spală cu apă pînă la *p*H neutru, se separă faza organică, se usucă peste Na_2SO_4 anhidru și se distilează la presiune scăzută.

Caracterizarea produșilor obținuți s-a făcut prin punctele de fierbere, indicii de refracție, spectroscopie de infraroșu și spectroscopie de rezonanță nucleară protonică. Spectrele în infraroșu au fost înregistrate pe un aparat Specord IR-75 în film, folosind plăcuțe de NaCl. Spectrele RMN au fost obținute pe un aparat Tesla de 80 MHz, folosind ca standard intern TMS.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În tabelul 1 sînt prezentate randamentele și unele caracteristici fizice ale compușilor sintetizați.

Se observă că toți compușii au volatilități mici și că volatilitatea lor scade destul de uniform cu creșterea masei moleculare.

Pentru dieterii inferiori constantele fizice concordă cu cele determinate de alți autori, care însă i-au sintetizat pe altă cale [2]. Randamentele sintezelor sînt destul de apropiate între ele și net superioare celor care se realizează pentru compuși de acest tip, plecînd de la 1,3-diclor-2-propanol (între 15 și 50% [19]).

Analiza spectroscopică în IR și H^1RMN a tuturor compușilor sintetizați confirmă structura lor. În tabelul 2 sînt prezentate principalele benzi de absorbție în IR, iar în tabelul 3 se redau deplasările chimice protonice din spectrele RMN.

După cum se observă din tabelul 2, la toți dieterii se înregistrează o bandă intensă între 1110—1120 cm^{-1}, bandă care nu apare la trieterul 9. Această bandă se atribuie [20] alcoolilor alifatici secundari și constituie un argument pentru structura de 1,3-dieteri a acestor compuși. O altă dovadă pentru structura de 1,3-dieter o constituie și scindarea în dublet a semnalului corespunzător grupei OH atașată atomului de carbon secundar (tabelul 3).

CONCLUZII

Procedeele de sinteză elaborate permit obținerea de di- și trieteri micști ai glicerinei în condiții avantajoase, plecînd de la glicidileteri. Datele preparative comparative pentru eterii descriși în literatură, dar obținuți pe altă cale, confirmă avantajele procedeelor descrise în prezenta lucrare. Volatilitățile mici și stabilitatea termică ridicată a eterilor sintetizați — în special ale celor cu mase moleculare ridicate — îi recomandă ca potențiali lubrifianți.

Din cele prezentate rezultă că la deschiderea ciclului epoxidic se pot obține 2-hidroxi derivați, adică produși „normali" de adiție, cu randamente bune, și în mediu bazic.

Tabelul 1

PRINCIPALELE DATE FIZICE ŞI RANDAMENTE ALE ETERILOR SINTETIZAŢI AI GLICERINEI

Nr. crt.	$C_3H_6O-CH_2-CH(OR)-CH_2-OR'$		p.f. °C		n_D^{20}		Randamentul, %	
	R	R'	exp.	lit.	exp.	lit.	exp.	lit.
1	H	CH_3	100—102 15 mmHg	106—109 20 mmHg	1,4227	1,4228	70	62 [2]
2	H	C_2H_5	110—111 20 mmHg	118—120 24 mmHg	1,4260	1,4254	68	63 [2]
3	H	n-C_3H_7*	118—120 20 mmHg	—	1,4628	—	69	—
4	H	n-C_4H_9*	104 12 mmHg	—	1,4288	—	68	—
5	H	i-C_4H_9*	108—110 15 mmHg	—	1,4285	—	76	—
6	H	C_6H_6	152—153 4 mmHg	154,5 5 mmHg	1,5008	1,5010	65	62 [2]
7	H	p-$CH_3-C_6H_4$*	155—156 4 mmHg	—	1,5103	—	62	—
8	H	C_8H_{17}*	120—122 40 mmHg	—	1,4250	—	62	—
9	H	C_8H_{17}*	88—90 17 mmHg	—	1,4371	—	60	—

* Produşi noi.

Tabelul 2

PRINCIPALELE BENZI DE ABSORBŢIE ÎN INFRAROŞU (cm^{-1}) ALE ETERILOR SINTETIZAŢI AI GLICERINEI

1	2	3	4	5	6	7	8	9	Atribuiri
3 520	3 500	3 510	3 600	3 530	3 480	3 480	3 510	—	ν_{OH}
—	—	—	—	—	3 050	3 060	—	—	ν_{CH} arom.
2 960	2 960	2 960	2 965	2 960	2 960	2 940	2 960	2 960	$\nu^{as}_{CH_3}$
2 930	2 930	2 920	2 940	2 930	2 930	2 920	2 930	2 930	$\nu^{as}_{CH_2}$
2 860	2 850	2 860	2 870	2 860	2 850	2 850	2 870	2 870	$\nu^{s}_{CH_2}$; $\nu^{s}_{CH_3}$
1 470	1 460	1 465	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	$\delta^{as}_{CH_3}$
—	—	—	—	—	—	1610	—	—	$\nu^{sk}_{C=C}$
—	—	—	—	—	1 420	1 425	—	—	$\nu^{sk}_{C=C}$
1 380	1 380	1 385	1 380	1 380	1 375	1 375	1 380	1 380	$\delta^{s}_{CH_3}$
1 240	1 250	1 260	1 240	1 240	1 230	1 230	1 240	1 240	ν_{C-O-C}
1 110	1 110	1 115	1 120	1 120	1 110	1 110	1 120	—	ν_{C-O} acl.sec.
—	—	—	—	—	1 040	1 060	—	—	δ_{CH} arom.
—	—	—	—	—	—	820	—	—	δ arom. p-substit.

* Numerotarea compuşilor corespunde celei din tabelul 1.

Tabelul 3

SPECTRELE RMN ALE ETERILOR SINTETIZAŢI AI GLICERINEI*

Compus nr.**	Deplasări chimice (δ, p.p.m.), multiplicitatea semnalului***), număr de protoni
1	0,90t(3H); 1,25m(4H); 2,27d(1H); 3,38s(3H); 3,43t(2H); 3,73m(1H); 4,00d(4H)
2	0,95t(6H); 1,43m(4H); 3,10d(1H); 3,38t(4H); 3,50m(4H); 3,73m(1H)
3	0,92t(6H); 1,42m(6H); 2,69d(1H); 3,38t(8H); 3,75m(1H)
4	0,93t(6H); 1,43m(8H); 3,08m(1H); 3,43t(8H); 3,78d(1H)
5	0,90d(6H); 0,94t(3H); 1,10m(1H); 1,46m(4H); 3,33t(8H); 3,90d(1H)
6	0,95t(3H); 1,35m(4H); 3,38d(4H); 3,49t(2H); 3,95d(1H); 6,78t(1H); 6,82d(1H); 7,12d(2H); 7,47m(1H)
7	0,95t(3H); 1,35m(4H); 3,38d(4H); 3,49t(2H); 3,95d(1H); 6,50s(3H); 6,72d(2H); 6,95d(2H); 7,47m(1H)

* Spectrele au fost înregistrate pe soluţii diluate în $CDCl_3$
** Numerotarea compuşilor este aceeaşi din tabelele 1 şi 2
*** s = singlet; d = dublet; t = triplet; m = multiplet.

Bibliografie

1. VANDERBERGH, G. şi SEBAG, H., Brevet R.F.G. 2535778, *C.A.* **84**, 1977, p. 164192z.
2. ISBELLA, F. şi HOOD, D. W., J. Chem. and Eng. Data, **7**, 1962, p. 575.
3. BELOV, P. S., ERNOLOV, F. N., KULAGIN, V. V. şi TSVETKOV, O. N., Tovarnye Zmoki, **2**, 1980, p. 122.
4. RANNEY, M. W. ,,Sinthetyc Lubricantes", Nayes Data Corporation, New Jersey, 1972, p. 15.
5. KHARASCH, M. S. şi NUDENBERG, W., J. Org. Chem., **8**, 1943, p. 189.
6. TSUNEHIKO KUWAMURA, Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 1960, p. 565; *C.A.* **57**, 1962, p. 11134h.
7. ULBRICH, V., MEKES, J. şi JURECEK, N., Coll. Czech. Chem. Comm., **29**, 1964, p. 1466.
8. JOHN, H., Plaste Kautschuk, **6**, 1959, p. 583.
9. FLORES-GALLARDO, A. şi POLLARD, C. B., J. Org. Chem., **12**, 1947, p. 831.
10. NOVAK, J., Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 1967, p. 13 794.
11. WILKES, G. B. şi STECK, A. B., Brevet S.U.A., 2743289, 1951.
12. YANAMOTO HIROAKI NAKAHATA TSUHASHA, Brevet Japonia 7865835 *C.A.*, **86**, 1978, p. 109036e.
13. KONOV, V. U., KUKAMIKOSA, R. L., Brevet U.R.S.S., 658132; *C.A.*, **91**, 1979, p. 39297f.
14. ULBRICH, V., MAKES, J. şi JURECEK, M., Coll. Czech. Chem. Comm., **29**, 1964, p. 1466
15. SEXTON, A. R. şi CASSON, F. P., Brevet Brazilian 7502267; *C.A.*, **85**, 1968, p. 22586.
16. MARCH, J., ,,Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure", McGraw-Hill Kogakusha, LTD, 1968, p. 302.
17. PARKER, R. E. şi ISAACS, N. S., Chem. Rev., **59**, 1959, p. 737.
18. ADDY, J. K. şi PARKER, R. E., J. Chem. Soc., 1963, p. 915.
19. MARDOYAN, M. K., GRIGORYAN, S. G., MARKARYAN, A. A. şi MATNISHYAN, A. A., Khim. Prom., **6**, 1979, p. 13.
20. AVRAM, M., ,,Chimie organică", I, Ed. Academiei R.S.R., 1983, p. 469.

Intrat în redacţie: 6.VIII.1986.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR MICROPARTICULE DE 3'-CLOR-4'-(*p*-CLORFENOXI)-3,5-DIIODSALICILANILIDA

Brevet R.S.R. nr. 90297

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor particule de 3'-clor-4'-(*p*-clorfenoxi)-3,5-diiodsalicilanilidă (Rafoxanid), cu dimensiunea de 5μ, utilizate ca medicament antihelmintic în combaterea fasciolozei la ovine şi bovine.

Conform procedeului descris, 3'-clor-4'-(*p*- clorfenoxi)-3,5-diiodsalicilanilida se dizolvă la reflux folosind ca solvent un alcool C_1-C_3. Soluţia se adaugă peste un amestec de apă cu gheaţă cu un debit care permite menţinerea unei temperaturi constante de 0—5°C, într-un raport volumetric solvent: apă cuprins între 1/1 şi 1/5, ales astfel încît particulele să atingă dimensiunea de 1—5 μ în circa 1—2 h; se filtrează şi se usucă în etuvă la 75—80°C.

Invenţia prezintă avantajul că poate fi aplicată la scară industrială şi conduce la un produs corespunzător cerinţelor analitice.

Dosar nr. 116975
Data înregistrării: 28.12.84
Data publicării: 30.09.86
Int. Cl.[3]: CO7C103/38

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti

IOAN CRISTEA
VALER FĂRCĂŞAN

Sinteza unor derivaţi de 1-(2-pirimidil)-5-pirazolone

C.Z.: 547.775

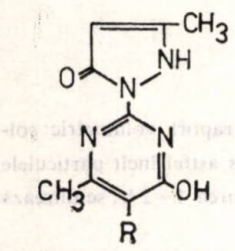
Se prezintă sinteza şi stabilirea structurii unor derivaţi de 1-(2-pirimidil)-5-pirazolone, obţinuţi prin două metode diferite. Prin substituţia halogenului din poziţia 5 a nucleului pirimidinic, cu grupe alcoxi şi amino, s-au preparat alcoxi- şi amino-derivaţii corespunzători. Structura compuşilor sintetizaţi a fost stabilită prin metode chimice şi prin spectroscopia de RMN.

The paper presents the synthesis and the structure of some 1-(2-pyrimidyl)-5-pyrazolone derivatives, obtained by two different methods. By the substitution of halogen in position 5 of the pyrimidic nucleus by alcoxy and amino groups, corresponding alcoxy-and amino- derivatives were obtained. The structure of the synthetized compounds was established by chemical methods and NMR spectroscopy.

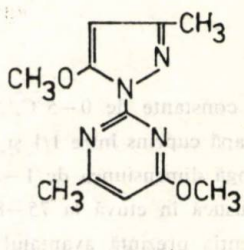
В данной работе описываются синтез и структура некоторых производных 1-(2-пиримидил)-5-пиразолонов, полученных двумя различными методами. Замещением галогена в положении 5 пиримидинового ядра алкокси и аминно группами были приготовлены соответствующие алкокси- и аминно-производные. Структура синтезированных соединений была установлена химическими методами и ЯМР спектроскопией.

În literatura de specialitate s-a publicat în ultimul timp o serie de lucrări ştiinţifice despre noi derivaţi pirazolonici (I; R = H) substituiţi în poziţia 1 cu nucleul pirimidinic [1—5, 13].

Acest sistem heterociclic conţine alături de nucleul pirazolonic, prezent în cîteva medicamente cunoscute, şi nucleul pirimidinic, întîlnit, de asemenea, în multe substanţe importante din punct de vedere biologic (acizi nucleici, vitamine, derivaţi barbiturici, sulfamide etc.).



I



II

Pirimidilpirazolone, cum ar fi cele redate prin formula (I), în care R = H, alchil scurt, sau derivaţi ai acestora, reprezentaţi prin 1-(4-metoxi-6-metil-2-pirimidil)-3-metil-5-metoxipirazolul (II), manifestă proprietăţi farmacologice importante [2, 3, 6].

Astfel, compusul (II) are o activitate analgezică şi antiinflamatoare de 3—5 ori mai mare decît a piramidonului şi, respectiv, 50% din activitatea antitermică a acestuia [6—8].

De asemenea, prin analogie cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, care este larg utilizată ca intermediar pentru obţinerea de coloranţi azoici (pigmenţi, acizi direcţi, complecşi metalici şi polimetinici) [9, 10], se poate considera că şi pirimidilpirazolonele ar putea fi larg utilizate ca intermediari pentru prepararea unor astfel de coloranţi.

Cele arătate justifică interesul pentru această clasă de compuşi, în care se înscriu şi preocupările autorilor.

În lucrare se descriu două metode (*A* şi *B*) pentru sinteza 1-(2-pirimidil)-5-pirazolonelor (I; R = H, CH_3, C_2H_5, *n*-C_4H_9), precum şi obţinerea unor noi derivaţi ai acestora.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Sinteza hidrazonelor ($IV_{a...d}$)

Un amestec format din 0,02 moli hidrazinopirimidină ($III_{a...d}$), în 20 ml MeOH şi 0,022 moli ester acetilacetic, se refluxează 1 h.

Soluţia fierbinte se filtrează, şi după răcire depun hidrazonele cu randamente practic cantitative. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Dr. chim. IOAN CRISTEA şi prof. dr. VALER FĂRCĂŞAN, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

Compusul	p.t., °C	Rand., %	Solvent de recristalizare	Analiza, % N	
				calc.	găsit
IV_a	148	96	metanol	22,22	22,1
IV_b	151	89	etanol	21,01	20,9
IV_c	130	87	etanol	20,0	19,9
IV_d	102	91	etanol	18,18	17,9

2. Sinteza pirazolonelor ($I_{a...d}$) (metoda A)

Se dizolvă la cald 0,01 moli hidrazonă ($IV_{a...d}$) în 20 ml MeOH.

La soluția fierbinte se adaugă în picături o soluție formată din 1,4 g NaOH în 2 ml H_2O și 10 ml MeOH timp de 10—15 min. Amestecul de reacție se refluxează 1,5 h, se distilă apoi metanolul și reziduul se dizolvă în 20 ml H_2O. Soluția obținută se acidulează cu AcOH glacial la $pH = 5—6$, iar după o ședere de 1—2 h precipită abundent pirazolonele ($I_{a...d}$). Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Compusul	p.t., °C	Rand., %		Solvent de recristalizare	Analiza, % N	
		metoda A	metoda B		calc.	găsit
I_a	203	87	80	etanol	27,18	27,0
I_b	227	80	76	etanol	25,45	25,6
I_c	206	76	21	metanol	23,93	23,7
I_d	185	58	18	metanol	21,37	21,5

3. Sinteza pirazolonelor ($I_{a...d}$) (metoda B)

a. *Sinteza 1-formamidino-3-metil-5-pirazolonei (VI)*

Un amestec format din 0,2 moli nitrat de aminoguanidină și 0,2 moli ester acetilacetic în 120 ml MeOH se refluxează timp de 2 h. Soluția se concentrează la jumătate din volumul inițial, i se adaugă sub agitare o soluție formată din 10 g NaOH în 50 ml H_2O. Precipită imediat amidinopirazolona, care după o ședere la rece (1 h) se filtrează, se spală cu apă și apoi cu metanol. Se obțin 24 g amidinopirazolonă cu p.t. 230—235°C (rand. 85,7%). Se recristalizează din etanol (*p.t.* 235°C).

b. *Sinteza pirazolonelor* ($I_{a...d}$)

La un amestec format din 0,156 moli 1-amidinopirazolonă, 0,158 moli ester acetilacetic în 140 ml MeOH, se adaugă sub agitare o soluție formată din 11 g NaOH în 10 ml H_2O și 50 ml MeOH, timp de 1/2 h. Amestecul de reacție se agită la temperatura camerei timp de 10 h. Se distilă metanolul la vid, reziduul se dizolvă în 400 ml H_2O și se acidulează cu AcOH glacial pînă la $pH = 5$. Se lasă la rece 1 h, se filtrează precipitatul obținut și se spală cu metanol. Rezultatele, experimentale sînt trecute în tabelul 2.

4. Sinteza clor-derivatului (VIII)

0,1 moli pirimidilpirazolonă (I_b) în 80 ml $POCl_3$ se refluxează timp de 3 h. Se distilă excesul de $POCl_3$ și reziduul se toarnă cu precauție în 300 g gheață. Amestecul de reacție se neutralizează cu NH_3 și se extrage cu $CHCl_3$. Produsul brut se recristalizează din EtOH:H_2O 3:1.

Se obțin 16 g produs pur (rand. 68%), punct de topire 159°C.

5. Sinteza alcoxi-derivaților ($IX_{a,b}$)

La o soluție de metoxid de sodiu (1,6 g Na în 100 ml MeOH), se adaugă 0,05 moli clor-derivat (VIII) și amestecul de reacție se refluxează 3 h pe baia de apă. Se distilă metanolul la vid, reziduul se dizolvă în 100 ml H_2O și se neutralizează cu AcOH la $pH = 6$. La rece depune produsul de reacție, care se filtrează și se spală cu apă. Pentru etoxiderivatul (IX_b) se folosește același procedeu, înlocuindu-se MeOH cu EtOH.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

6. Sinteza amino-derivaților ($X_{a,b}$)

0,01 moli de clor-derivat (VIII) și 0,02 moli etanolamină, respectiv β-metoxietilamină se încălzesc ușor la 80°C și încă 1 h la 120°C.

Produsul de reacție se dizolvă în 15 ml H_2O caldă și se neutralizează cu NH_3. Produsul obținut se filtrează și se spală cu H_2O.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Compusul	p.t.' °C	Rand. %	Solvent de recristalizare	Analiza, % N	
				calc.	găsit
VIII	159	67,7	benzen	23,48	23,6
IX_a	177	75	metanol	23,93	23,8
IX_b	160	62	metanol	22,58	22,4
X_a	150	81	benzen	26,61	26,7
X_b	103	60	metanol	25,27	25,3
X_c	221	78	metanol	22,65	22,5
X_b	230	76	etanol	21,24	21,3

7. Sinteza amino-derivaților ($X_{c,d}$)

0,01 moli de clor-derivat (VIII) și 0,01 moli *p*-toluidină, respectiv *p*-cloranilină se încălzesc la 130°C, timp de 1,5—2 h. Produsul de reacție se dizolvă în 40 ml MeOH—H_2O 3:1 și se neutralizează cu NH_3.

Produsul obținut se filtrează și se spală cu H_2O. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

8. Sinteza colorantului (XI)

Un amestec format din 0,01 moli metoxi-derivat (IX_a), 0,01 moli *p*-dimetilaminobenzaldehidă și 0,1 ml piperidină, în 25 ml MeOH, se refluxează timp de 3 h. La rece depune colorantul roșu, care se filtrează și se spală cu puțin MeOH. Se recristalizează din MeOH—$CHCl_3$ 2:1. Se obțin 3 g (rand. 84%), cu punct de topire 228°C.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Metoda A

Prin acest procedeu se aplică la pirimidilpirazolonele (I), metoda generală a lui K n o r r [11] de obţinere a pirazolonelor prin ciclocondensarea derivaţilor de hidrazină cu β-cetoesteri.

Astfel, 2-hidrazinopirimidinele ($III_{a,b,c,d}$), obţinute după metoda lui B r a d y şi H e r b s t [12] din 2-metiltioderivaţii pirimidinici, condensate cu esterul acetilacetic în metanol, la reflux, conduc la hidrazonele corespunzătoare ($IV_{a,b,c,d}$), izolate cu randamente practic cantitative şi caracterizate prin analiza elementară (tabelul 1).

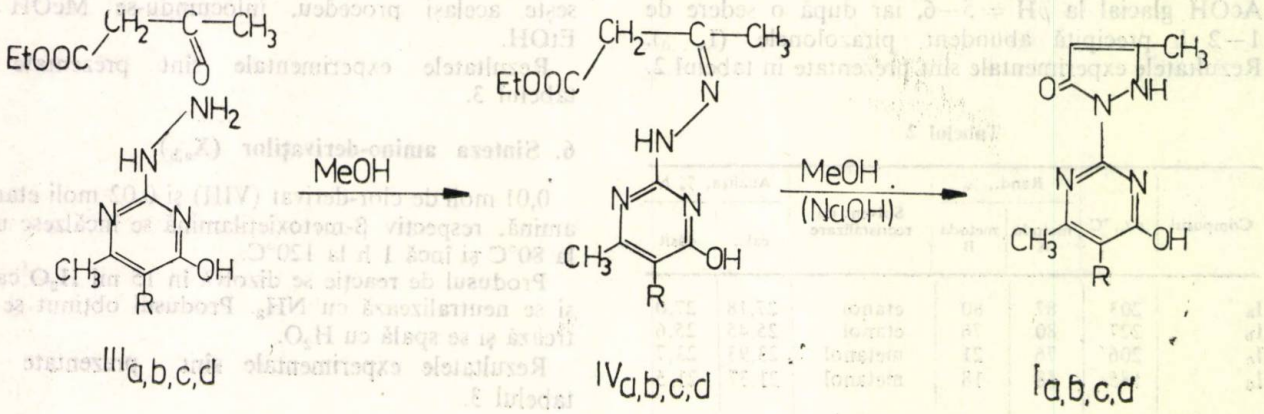
Prin ciclizarea hidrazonelor (IV) în mediul bazic (soluţie metanolică de NaOH) se obţin pirimidilpirazolonele ($I_{a,b,c,d}$), caracterizate prin constante fizice, analiza elementară (tabelul 2) şi prin spectrometria de RMN.

Structura acestor pirazolone este confirmată şi de obţinerea lor pe o a doua cale (metoda B).

Metoda B

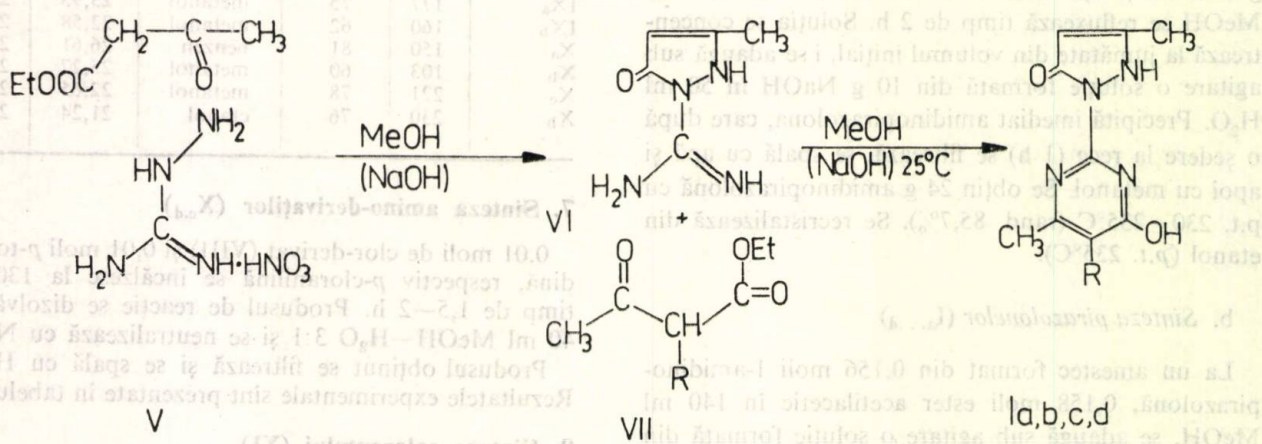
Obţinerea pirimidilpirazolonelor ($I_{a,b,c,d}$) după metoda A implică multe etape şi randamentele cu care se ajunge la hidrazinopirimidinele (III) sînt mici, ceea ce scade mult valoarea ei practică.

Cea de-a doua metodă (B) foloseşte o cale mult mai simplă, plecînd de la săruri de aminoguanidină, care, printr-o dublă ciclocondensare cu β-cetoesteri în mediul bazic, conduc direct la pirimidilpirazolonele ($I_{a,b,c,d}$). Astfel, nitratul de aminoguanidină (V) se condensează cu esterul acetilacetic în cataliza bazică pentru a da 1-formamidino-3-metil-5-pirazolona (VI), care în continuare se condensează cu derivaţi C-alchilaţi ai esterului acetilacetic (VII) la nivelul grupei amidinice, pentru a închide ciclul pirimidinic [4, 13].



$III_{a,b,c,d}$ $IV_{a,b,c,d}$ $I_{a,b,c,d}$

a : R=H
b : R=CH_3
c : R=C_2H_5
d : R=n-C_4H_9



V VI VII $I_{a,b,c,d}$

a : R=H
b : R=CH_3
c : R=C_2H_5
d : R=n-C_4H_9

După [13], sinteza pirimidilpirazolonelor ($I_{a,b,c,d}$) se realizează într-o singură etapă, fără izolarea amidinopirazolonei (VI), în condițiile descrise la partea experimentală.

Pirazolonele $I_{a,b}$ s-au obținut cu randamente bune (peste 75%), în schimb în cazul pirazolonelor ($I_{c,d}$), randamentele sînt în jur de 20%.

Derivații C-alchilați ai esterului acetilacetic (cu radicalul alchil mai lung, $R = C_2H_5$, n-C_4H_9) s-au dovedit mai puțin reactivi în astfel de condensări. Rezultatele experimentale sînt trecute în tabelul 2.

În continuare, cu una dintre pirimidilpirazolonele preparate și, anume (I_b) s-au efectuat cîteva reacții. Într-o primă încercare, compusul (I_b) a fost supus acțiunii $POCl_3$. Pe această cale, în condițiile de lucru ale autorilor, s-a ajuns la monoclor-derivatul (VIII).

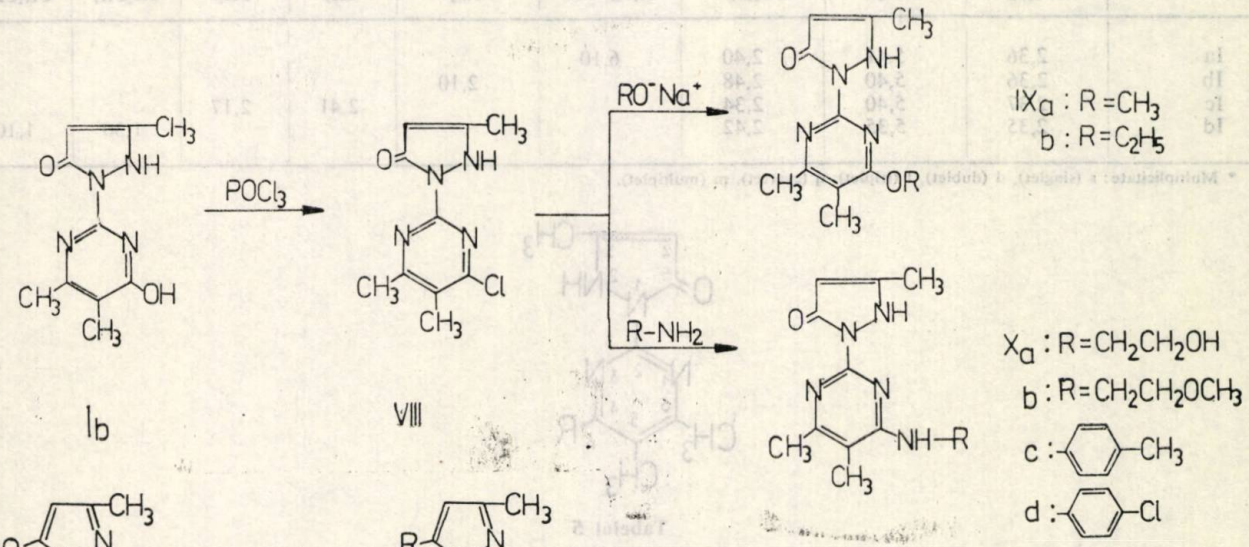
Cu scopul de a se obține noi compuși biologic activi, autorii au căutat să substituie atomul de clor din molecula 1-(4-clor-5,6-dimetil-2-pirimidil)-3-metil-5-pirazolonei (VIII), folosind ca agenți nucleofili alcoxizi (metoxidul și etoxidul de sodiu), amine alifatice (etanolamina și β-metoxietilamina) sau aromatice (*p*-toluidina și *p*-cloranilina). Pe această cale s-au preparat alcoxi-derivații ($IX_{a,b}$) și amino-derivații ($X_{a,\ldots d}$).

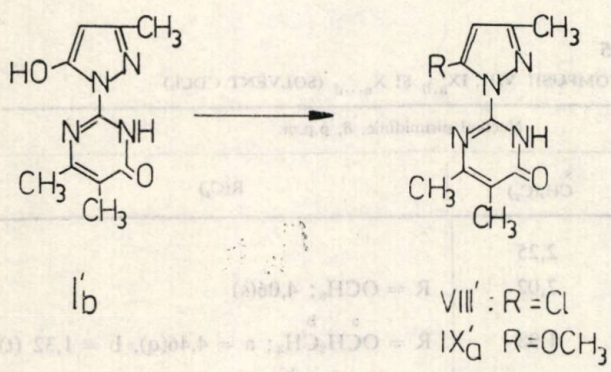
Puritatea substanțelor obținute a fost verificată prin cromatografie pe strat subțire, utilizînd plăci de silicagel și eluent $CHCl_3$:MeOH.

Posibilitatea ca produșii izolați să fie amestecuri de izomeri este astfel exclusă.

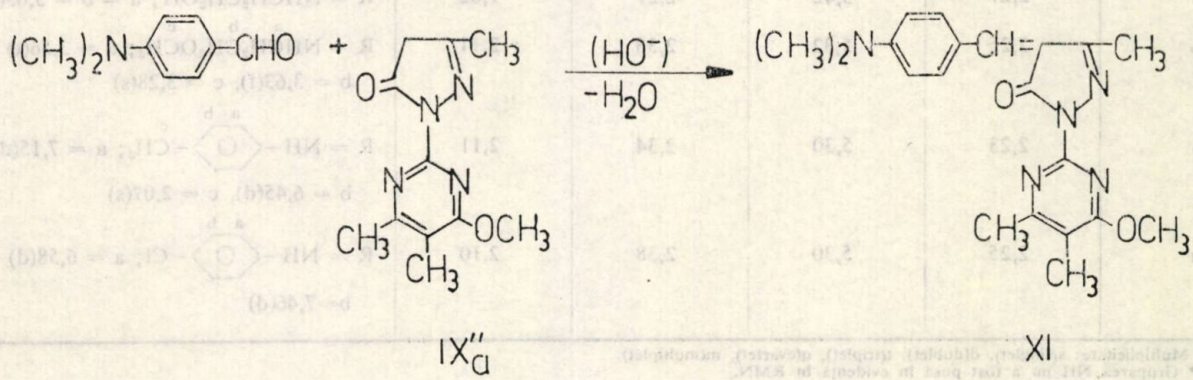
Compușii (VIII), ($IX_{a,b}$) și, respectiv, ($X_{a,b,c,d}$) au fost caracterizați prin constante fizice, analiza elementară (tabelul 3) și spectrometrie de RMN (tabelul 5).

Ținînd seamă de tautomeria ce se manifestă în seria pirazolonelor și hidroxipirimidinelor, pirimidilpirazolona cu care s-a lucrat ar fi putut reacționa și sub forma tautomeră (I'_b), conducînd prin suita de reacții menționate la compușii (VIII') și, respectiv (IX'_a) (derivați de pirazol).





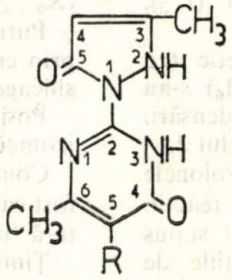
Pentru a putea decide între cele două alternative (VIII) sau (VIII'), respectiv (IX_a) sau (IX'_a) s-a încercat condensarea metoxi-derivatului cu *p*-dimetilaminobenzaldehida. Reacția a avut loc, obținîndu-se un colorant roșu (XI), rezultat prin condensarea crotonică a aldehidei cu forma tautomeră metilenică (IX''_a) a pirazolonei, reacție ce exclude prezența grupei metoxi în poziția 5 a nucleului pirazolonic.



Astfel, este confirmată pe cale chimică structura atribuită compușilor (VIII), ($IX_{a,b}$), și ($X_{a...d}$).

Structura pirimidilpirazolonelor ($I_{a...d}$), a clor-derivatului (VIII), a metoxi-derivaților ($IX_{a,b}$) și, respectiv, a amino-derivaților ($X_{a...d}$) a fost stabilită și prin spectrometrie de RMN. Spectrele au fost înregistrate cu un spectrometru RMN Tesla BS 487C (80 MHz).

Atribuirea semnalelor protonilor este redată în tabelele 4 și 5.

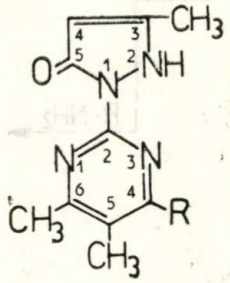


Tabelul 4

DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ALE PROTONILOR DIN COMPUȘII ($I_{a...d}$) (SOLVENT $DMSO_4$)

Compusul	Nucleul pirazolonic, δ, p.p.m.		Nucleul pirimidinic, δ, p.p.m.						
	s* $CH_3(C_3)$	s $H(C_4)$	s $CH_3(C_6)$	$R(C_2) = H$ s	s CH_3	q CH_2	t CH_3	m CH_2CH_3	m CH_2CH_3
Ia	2,36	5,41	2,40	6,10					
Ib	2,36	5,40	2,48		2,10				
Ic	2,37	5,40	2,34			2,41	2,17		
Id	2,35	5,35	2,42					1,30	1,10

* Multiplicitate: s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (cvartet), m (multiplet).



Tabelul 5

DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ALE PROTONILOR DIN COMPUȘII VIII, $IX_{a,b}$ ȘI $X_{a...d}$ (SOLVENT $CDCl_3$)

Compusul	Nucleul pirazolonic, δ, p.p.m.		Nucleul pirimidinic, δ, p.p.m.		
	s* $CH_3(C_3)$	s $H(C_4)$	s $CH_3(C_6)$	s $CH_3(C_5)$	$R(C_4)$
VIII	2,20	5,30	2,43	2,25	
IX_a	2,23	5,32	2,34	2,02	$R = OCH_3$; 4,06(s)
IX_b	2,20	5,30	2,30	1,98	$R = \overset{a}{O}CH_2\overset{b}{C}H_3$; a = 4,46(q), b = 1,32 (t)
X_a	2,27	5,42	2,27	1,82	$R = \overset{**}{N}H\overset{a}{C}H_2\overset{b}{C}H_2OH$; a = b = 3,65(m)
X_b	2,25	5,32	2,38	2,11	$R = NH\overset{a}{C}H_2\overset{b}{C}H_2\overset{c}{O}CH_3$; a = 3,56(t) b = 3,63(t), c = 3,28(s)
X_c	2,23	5,30	2,34	2,11	$R = NH-C_6H_4(\overset{a}{}\overset{b}{})-\overset{c}{C}H_3$; a = 7,15(d) b = 6,45(d), c = 2,07(s)
X_d	2,25	5,30	2,38	2,10	$R = NH-C_6H_4(\overset{a}{}\overset{b}{})-Cl$; a = 6,58(d) b=7,46(d)

* Multiplicitate: s(singlet), d(dublet), t(triplet), q(cvartet), m(multiplet).
** Gruparea NH nu a fost pusă în evidență în RMN.

Intrucît o analiză detaliată a spectrelor de RMN, corelate cu cele în IR şi UV, ale unor pirimidilpirazolone va forma obiectul unei lucrări viitoare, trebuie menţionat aici doar semnalul de la carbonul C_4 din nucleul pirazolonic, care apare la toţi compuşii la $\delta = 5{,}30-5{,}41$ p.p.m. în domeniul protonilor olefinici şi corespunde prin integrare la un singur proton. Prin aceasta se arată că prezenţa formei metilenice la nivelul ciclului pirazolonic nu poate fi sesizată, într-un echilibru tautomer şi confirmă existenţa formei tautomere iminice.

CONCLUZII

1. S-a realizat sinteza 1-(4-hidroxi-5-alchil-6-metil-2-pirimidil)-3-metil-5-pirazolonelor ($I_{a...d}$), prin două metode diferite, şi a unor derivaţi ai acestora.

2. Prin substituţia grupei hidroxi din nucleul pirimidinic, cu grupe alcoxi şi, respectiv, amine alifatice şi aromatice, s-au preparat alcoxi-derivaţii ($IX_{a,b}$) şi amino-derivaţii ($X_{a...d}$).

3. Prin metode chimice şi determinări spectrale de RMN s-a stabilit structura compuşilor sintetizaţi.

Bibliografie

1. * * * Brevet Japonia, nr. 6719594, 1968, C. A. 69, 1968, p. 19211r.
2. TACAO, N. şi col., Chem. Phrm. Bull., 17, 1969, p. 1467.
3. * * * Brevet Africa de Sud, nr. 6704936, 1969; C. A. 70, 1969, p. 57876q.
4. * * * Brevet Japonia, nr. 7466686, 1975; C. A. 82, 1975, p. 57727q.
5. * * * Brevet Spania, nr. 433837, 1978; C. A. 88, 1978, p. 190888h.
6. * * * Brevet Olanda. nr. 740822, 1975; C. A. 83, 1975, p. 28273d.
7. * * * Brevet Japonia, nr. 2237632, 1973; C. A. 78, 1973, p. 111350u.
8. * * * Brevet R. F. Germania, nr. 258777, 1976; C. A. 85, 1976, p. 151747e.
9. * * * Brevet Japonia, nr. 7616681, 1976; C. A. 85, 1976, p. 123961b.
10. SEBE I. şi col., Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 5, 1983, p. 389.
11. KNORR, L., Chem. Ber., 1883, p. 2 597.
12. BRADY, I. L. şi HERBST, R. M., J. Org. Chem., 24, 1959, p. 922.
13. CRISTEA, I., FĂRCĂŞAN, V. şi PANEA, I., Brevet R. S. România, nr. 84355, 1984.
14. ELGUERA, J., JACQUIER, R. şi TARRAGA, G., Bull. Soc. Chim. France, 80, 1967, p. 3773.
15. NEWMAN, G. A., şi PAUWELS, P. J., Tetrah., 25, 1969, p. 465.

Intrat în redacţie: 2.XII.1986.

brevete

PROCEDEU DE PRELUCRARE A UNOR PLANTE MEDICINALE ŞI AROMATICE

Brevet R.S.R. nr. 89151

Conform procedeului descris în invenţie, plantele medicinale şi aromatice, rămase din procesele industriale, se supun operaţiei de corectare a *p*H-ului la 6,5—7, eliminării parţiale a umidităţii prin presare sau esorare, iar cele care nu se utilizează sub această formă, se usucă la temperatura de 20—100°C şi apoi se pulverizează.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— valorificarea unor plante medicinale şi aromatice rămase din procesele tehnologice industriale, sub formă de pulberi — suport pentru medicamente de uz zoo-veterinar sau suport pentru aditivi furajeri;

— obţinerea unui nou furaj, asemănător ca valoare nutritivă cu fînurile de graminee;

— se redau circuitului agricol terenurile ocupate cu aceste platforme şi se elimină poluarea.

Dosar nr. 113401
Data înregistrării: 24.01.81
Data publicării: 19.07.86
Int. Cl.[3]: A61K35/78// A23K1/175
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente, „Biofarm".

GRUND DE PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ A REZERVOARELOR

Brevet R.S.R. nr. 87580

Invenţia se referă la un grund de protecţie a rezervoarelor metalice, utilizînd grunduri epoxidice, perclorvinilice, clorcauciuc, vinilice, acrilice, ureoformaldehidice, alchidice şi alchidice modificate.

Conform procedeului descris, în scopul reducerii vitezei de coroziune a metalelor protejate şi al creşterii durabilităţii la exploatare a utilajelor, la grundurile normale se adaugă un inhibitor de coroziune, constituit din 0,1—1,5% nitrit sau cromat de diciclohexilamină sau amestecuri ale acestora, din care unul în proporţie de 0,1—1%, grundul fiind aplicat direct, în două straturi, peste care se poate aplica grundul normal, în mai multe straturi.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se măreşte durabilitatea în exploatare;

— se inhibă formarea ruginii pe suprafaţă;

— se asigură rezistenţa în mediu marin, cît şi la produse petroliere;

— se compactizează pelicula;

— nu necesită îndepărtarea peliculei atacată de rugină şi curăţirea prealabilă a suportului metalic.

Dosar nr. 109964
Data înregistrării: 10.02.1983
Data publicării: 30.11.1985
Int. Cl.[3]: CO9D5/08
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic „Midia"-Năvodari, jud. Constanţa

TRANDAFIR RUGINĂ
MARIANA GASPAR
LIVIU SĂCĂRESCU

Echilibrul lichid—vapori pentru sistemele binare ale diclordimetilsilanului cu triclormetilsilan, clortrimetilsilan și tetraclorură de siliciu

C.Z.: 541.123.2.:547.245

Sînt prezentate datele de echilibru lichid-vapori pentru sisteme binare formate din metilclorsilani. Datele de echilibru au fost determinate la presiunea atmosferică, temperaturile experimentale fiind apoi corectate pentru presiunea de 760 mm Hg, iar pentru evaluarea presiunilor de vapori ale componenților puri s-au folosit constantele Antoine prezentate în literatură. Datele de echilibru lichid—vapori obținute au fost corelate cu ecuațiile Wilson, NRTL și Gothard.

The liquid-vapour equilibrium data for binary methylchlorosilanes systems are presented. The equilibrium data were determined at air pressure, the experimental temperatures being then rectified for a 760 mm Hg pressure, and the Antoine constants in the technical literature were used for the evaluation of the vapour pressure of the pure components. The obtained liquid-vapour equilibrium data were correlated to the Wilson, NRTL and Gothard equations.

В работе представлены данные по равновесию жидкость-пар двойных систем, состоящих из метилхлорсиланов. Данные определялись при атмосферном давлении, а эксперименральные температуры были затем приведены к давлению 760 мм рт. ст.; для оценки давлений паров чистых компонентов использовались константы Антоан, взятые из литературы. Полученные данные по равновесию жидкость-пар сопоставлялись с уравнениями Вильсона, NRTL и Готхарда.

Studiul echilibrului lichid—vapori pentru sistemele binare formate din metilclorsilani s-a impus ca urmare a necesității proiectării și exploatării unor instalații de separare a componenților individuali ce formează amestecul de reacție rezultat în urma sintezei directe dintre clorura de metil și siliciu.

Lucrarea prezintă datele de echilibru lichid—vapori obținute prin metoda ebuliometrică pentru sistemele binare $MeSiCl_3$ (1) — Me_2SiCl_2 (2), M_3SiCl (1) — — Me_2SiCl_2 (2) și $SiCl_4$ (1) — Me_2SiCl_2 (2).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Compușii siliconici ce au format amestecurile binare provin de la firma „MERCK" și au caracteristicile fizico-chimice prezentate în tabelul 1.

Determinările experimentale au fost făcute cu ebuliometrul prezentat în figura 1.

Temperatura de fierbere a amestecului binar s-a determinat cu o precizie de $\pm 0{,}05°C$. Determinările experimentale s-au făcut la presiune atmosferică, presiunea fiind citită la barometrul cu mercur în momentul atingerii echilibrului termic. Datele experimentale de temperatură au fost apoi corectate pentru presiunea de 760 mm Hg în conformitate cu metodica din literatură [1].

Chim. TRANDAFIR RUGINĂ, mat. MARIANA GAȘPAR și ing. chim. LIVIU SĂCĂRESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară, „Petru Poni" — Iași.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE COMPONENȚILOR SILICONICI

Component	Masa moleculară	Densitate, g/cm³	Puritate, %	Temperatură de fierbere, °C
$SiCl_4$	169,9	1,479—1,481	98	57,13
Me_3SiCl	108,64	0,859	98	57,60
$MeSiCl_3$	149,48	1,273—1,275	98	66,08
Me_2SiCl_2	129,06	1,069—1,072	98	70,03

Astfel, temperatura corectată (pentru presiunea atmosferică de 760 mm Hg) se calculează cu relația:

$$t = t^* + m(760 - P) \quad (1)$$

$$m = m_1x_1 + m_2x_2 \quad (2)$$

valorile m_1 și m_2 fiind obținute din ecuația Antoine din care se obține presiunea de vapori a componentului pur scrisă sub forma:

$$\log P_{ij}^0 = A_i - \frac{B_i}{t_j + C_i} \quad (3)$$

$$m_i = \frac{dt}{dP_i} = \frac{t_j + C_i}{2{,}303 \times 760 \times B_i} \quad (4)$$

$$t_j = \frac{B_i}{A_i - \log 760} - C_i \quad (5)$$

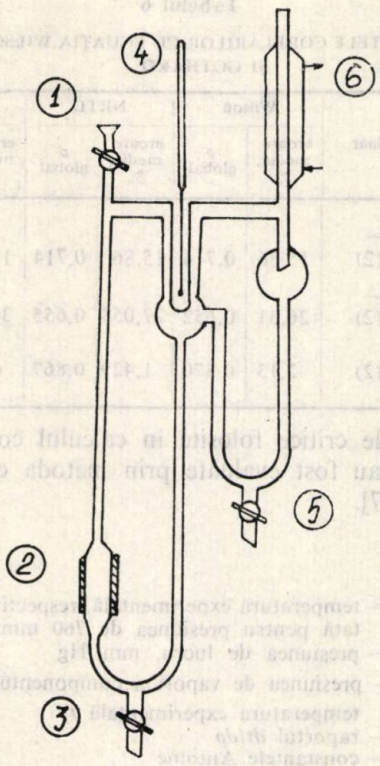


Fig. 1. Ebuliometru:
1 — pîlnie pentru umplere; *2* — rezervor cu încălzire electrică; *3* — robinet pentru colectarea fazei lichide; *4* — termometru; *5* — robinet pentru colectarea fazei de vapori; *6* — refrigerent.

Constantele ecuației Antoine pentru componenții amestecurilor binare sînt preluate din literatură [2], fiind cele prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTELE ECUAȚIEI ANTOINE

Component	Constante		
	A_i	B_i	C_i
$SiCl_4$	6,97287	1200	235,96
Me_3SiCl	6,95054	1191	235,05
$MeSiCl_3$	6,87213	1167	226,00
Me_2SiCl_3	7,14354	1328	241,05

Concentrațiile în cele două faze au fost determinate prin metoda gaz-cromatografică, folosindu-se pentru separarea componenților o coloană preparată după indicațiile din literatură [3], constituită dintr-o fază staționară 20% (70% FS-1265 și 30% SE-30) depusă pe Chromosorb P (60—80 mesh), gazul purtător fiind He (puritate 99,9999%), debit 60 ml/min., temperatura de lucru fiind 70°C.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Coeficienții de activitate în fază lichidă au fost estimați din datele experimentale, luînd în considerare și neidealitatea fazei de vapori conform ecuației (4):

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^0} + \frac{(B_{ii} - v_i^0)(P - P_i^0)}{RT} + \frac{\delta P}{RT}(1 - y_i) \qquad (6)$$

unde:

$$\delta = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Datele experimentale sînt prezentate în tabelele 3—5.

Tabelul 3

DATE DE ECHILIBRU PENTRU SISTEMUL BINAR
$MeSiCl_3$ (1) — Me_2SiCl_2 (2)

t^*, °C	P, mmHg	t, °C	x	y	γ_{ij}
69,83	756,8	69,96	0,0087	0,0107	1,1129
69,81	756,8	69,94	0,0132	0,0160	1,0975
69,72	756,9	69,85	0,0479	0,0583	1,1043
69,51	756,6	69,65	0,0648	0,0781	1,0997
69,41	756,6	69,55	0,0964	0,1152	1,0932
69,24	756,6	69,38	0,1268	0,1447	1,0490
69,12	756,9	69,25	0,1613	0,1922	1,0980
69,04	756,9	69,15	0,1715	0,1961	1,0570
68,56	756,6	68,70	0,2584	0,2918	1,0570
68,46	756,6	68,60	0,2971	0,3464	1,0940
68,50	761,8	68,42	0,3658	0,4113	1,0600
68,02	756,5	68,17	0,4044	0,4413	1,0360
68,20	761,8	68,12	0,4082	0,4534	1,0570
67,73	761,8	67,56	0,5106	0,5436	1,0270
67,69	761,8	67,61	0,5282	0,5606	1,0240
67,38	759,8	67,40	0,6467	0,6746	1,0140
66,89	769,7	66,90	0,7266	0,7468	1,0120
66,81	761,5	66,85	0,7294	0,7569	1,0230
66,81	761,5	66,75	0,7431	0,7683	1,0230
66,74	759,8	66,75	0,7646	0,7747	1,0030
66,67	759,8	66,70	0,7735	0,7851	1,0060
66,69	759,8	66,70	0,7803	0,7926	1,0060
66,45	760,1	66,45	0,8522	0,8607	1,0080
66,40	760,2	66,39	0,8721	0,8751	1,0030
66,40	760,5	66,35	0,8982	0,9042	1,0080
66,35	760,2	66,34	0,9072	0,9180	1,0130
66,25	760,4	66,23	0,9455	0,9471	1,0060
66,10	759,4	66,13	0,9706	0,9723	1,0090
66,09	759,4	66,09	0,9769	0,9779	1,0090

Tabelul 4

DATE DE ECHILIBRU PENTRU SISTEMUL BINAR
Me_3SiCl (1) — Me_2SiCl_2 (2)

t^*, °C	P, mmHg	t °C	x	y	γ_{ij}
69,10	739,5	69,96	0,0078	0,0110	0,9905
69,05	739,5	69,91	0,0151	0,0208	0,9594
68,60	739,5	69,5	0,0429	0,0520	0,8619
68,37	739,9	69,20	0,0601	0,0813	0,9696
67,97	740,2	68,80	0,0921	0,1288	1,0132
67,58	740,4	68,40	0,1089	0,1511	1,0164
67,00	740,7	67,80	0,1512	0,1891	0,9314
65,40	740,8	67,20	0,2041	0,2596	0,9628
64,20	740,5	65,10	0,3609	0,4259	0,9473
61,95	740,7	62,75	0,5462	0,6180	0,9712
60,69	742,9	61,40	0,6630	0,7208	0,9792
60,49	742,7	60,20	0,7293	0,7829	0,9929
58,40	742,7	59,10	0,8137	0,8610	1,0113
58,30	742,9	59,00	0,8430	0,8805	1,0012
57,90	742,9	58,60	0,8879	0,9142	0,9890
57,60	742,9	58,30	0,9238	0,9399	0,9957
57,30	742,9	57,99	0,9588	0,9835	1,0140
56,95	742,1	57,69	0,9858	0,9896	0,9980

Tabelul 5

DATE DE ECHILIBRU PENTRU SISTEMUL BINAR
$SiCl_4$ (1) — Me_2SiCl_2 (2)

t*, °C	P, mmHg	t °C	x,	y	γ_{ij}
69,55	751,6	69,90	0,0048	0,0052	0,7531
69,50	751,6	69,85	0,0060	0,0153	1,7749
69,30	752,0	69,63	0,0076	0,0191	1,7601
68,85	752,0	69,19	0,0346	0,0620	1,2699
68,60	751,9	68,94	0,0603	0,1103	1,3049
67,70	751,9	68,03	0,0718	0,1272	1,2965
66,60	751,9	66,94	0,1322	0,2163	1,2341
65,60	751,8	65,94	0,1838	0,2777	1,1679
64,30	752,5	64,61	0,2339	0,3521	1,2129
63,10	751,9	63,45	0,3032	0,4258	1,1699
61,69	751,9	62,02	0,4124	0,5331	1,1225
60,90	752,0	61,23	0,4634	0,5799	1,1122
60,10	752,0	60,43	0,4696	0,5987	1,1604
59,50	751,4	59,85	0,5498	0,6614	1,1138
59,00	751,4	59,35	0,6117	0,6950	1,0678
58,00	746,0	58,58	0,6161	0,7120	1,0982
57,70	746,00	58,28	0,7280	0,7954	1,0603
57,10	745,4	57,70	0,8096	0,8532	1,0408
56,90	745,5	57,49	0,8558	0,8743	1,0155
56,70	745,5	57,29	0,8918	0,8992	1,0084
56,65	745,5	57,24	0,9200	0,9293	1,0117
56,60	745,0	57,21	0,9292	0,9440	1,0184
56,55	745,0	57,16	0,9853	0,9628	1,0085
56,53	744,8	57,15	0,9666	0,9780	1,0162

Coeficienţii de activitate estimaţi reprezintă abaterea de la idealitatea sistemului binar; ei sînt necesari pentru evaluarea parametrilor Wilson, NRTL sau Gothard, care generalizează comportarea acestor componenţi în cazul amestecului multicomponent, comportare luată în considerare la calculul coloanelor de distilare.

În tabelul 6, sînt prezentate rezultatele corelărilor şi abaterilor după metodele menţionate. În ceea ce priveşte coeficienţii de activitate în fază lichidă, valorile acestora ar putea fi afectate de următorii factori:

1. Constantele Antoine sînt date pentru componenţii puri, în timp ce literatura de specialitate [5, 6] evidenţiază situaţii pentru amestecuri binare de metilclorsilani, la care constantele Antoine variază în funcţie de domeniul de temperatură şi concentraţie pe intervalele restrînse.

Tabelul 6

REZULTATELE CORELĂRILOR CU ECUAŢIA WILSON, NRTL ŞI GOTHARD

Sistemul binar	Wilson		NRTL		Gothard	
	eroare medie, %	ρ global	eroare medie, %	ρ global	eroare medie, %	ρ global
$MeSiCl_3$(1)— Me_2SiCl_2(2)	15,36	0,714	15,86	0,714	17,72	0,578
Me_3SiCl(1)— Me_2SiCl_2(2)	26,31	0,652	27,053	0,655	30,41	0,672
$SiCl_4$(1)— Me_2SiCl_2(2)	2,13	0,870	1,429	0,867	6,15	0,91

2. Datele critice folosite în calculul coeficienţilor de virial au fost evaluate prin metoda contribuţiei de grup [7].

NOTAŢII

t, t^* — temperatura experimentală, respectiv, cea corectată pentru presiunea de 760 mm Hg, (°C)
P — presiunea de lucru, mm Hg
P_{ij}^0 — presiunea de vapori a componentului pur i la temperatura experimentală t_j
m — raportul dt/dp
A_i, B_i, C_i — constantele Antoine
x_i — concentraţia în fază lichidă, fracţii molare
y_i — concentraţia în fază vapori, fracţii molare
R_i — constanta generală a gazelor
T — temperatura experimentală, K
γ_{ij} — coeficienţi de activitate în fază lichidă
v_i^0 — volumul molar al componentului, cm^3/mol
B_{ij} — coeficienţi de virial
$i = 1, 2$ — indice pentru componenţii amestecului binar
$j = 1, n$ — indice pentru numărul punctului experimental
ρ — indice pentru abatere statistică.

Bibliografie

1. YOSHIKAWA, Y., TOGAKI, A., şi KATO, M., J. Chem., Eng. Data, **25**, 1980, p. 344.
2. JENKINS, A. C. şi CHAMBERS, G. F., Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 2367.
3. SMITH, A. L. „Analysis ol Silicones", John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 218.
4. DAVOLIO, F., PEDROSA, G. C. şi KATS, M., J. Chem. Eng. Data, **26**, 1981, p. 26.
5. PETROVA, I., KOJEMIAKIN, V. A. şi TITOV, A. A., Zh. Prikl, Khim., **54**, 1981. p. 2459.
6. ŞAHPARONOV, M. I., Zh. Prikl. Khim., 33, 1960, p. 2699.
7. KLINCEWICZ, K. M. şi REID, A. C., A.I. Ch. E.J., **30**, 1984, p. 137.

Intrat în redacţie: 26.XII.1986.

FRANCISC CZOBOR
FLORIN OMOTA

Evaluarea entropiei-standard a substanțelor solide prin corelare cu date experimentale macroscopice

C.Z.: 536.63:532.14

Se analizează o serie de relații empirice pentru calculul entropiei standard a substanțelor solide, pornind de la date macroscopice (punct de topire, masă moleculară medie, căldură specifică molară, densitate). Folosind metoda regresiei multiliniare, s-au calculat coeficienții de regresie și, în final, s-a verificat calitatea corelațiilor. Cea mai bună corelație a fost obținută pentru o formulă liniară cu 6 grade de libertate, pe un lot de 257 de substanțe solide. Coeficientul total de corelație calculat a fost 0,9833.

In this paper several empirical relations for calculating the standard entropy of solid substances have been analysed, starting from macroscopical data (melting point, average molecular weight, molar specific heat, density). Using the multilinear regression method, the regression coefficients were calculated and, finally, the quality of the correlations was checked. The best correlation was obtained for a linear formula with 6 degrees of freedom on a lot of 257 solid substances. The total correlation coefficient calculated was 0.9833.

Анализируется ряд эмпирических выражений для расчета стандартной энтропии твердых веществ, исходя из макроскопических данных (точка плавления, средняя молекулярная масса, мольная теплоемкость, плотность). С помощью многолинейной регрессии были рассчитаны коэффициенты регрессии и, затем, проверялось качество корреляций. Наилучшая корреляция получилась для линейной формулы с 6 степенями свободы, проверенной на 257 твердых веществах. Общий вычисленный коэффициент корреляции равнялся 0,9833.

Dezvoltarea deosebită a industriei chimice în țara noastră și cerința introducerii unor tehnologii noi și a perfecționării celor existente aduc, printre altele, în prim plan necesitatea calculului precis al proprietăților ce caracterizează reacțiile chimice. În acest sens, entropia-standard este o funcție termodinamică importantă, mai ales pentru calculul exact al echilibrelor chimice la temperaturi înalte. Scopul acestei lucrări este de a compara o serie de relații empirice de evaluare a entropiei-standard a substanțelor solide la 298 K și 1 atm (S^0_{298}).

Analiza metodelor cunoscute de calcul al entropiei

Cel mai precis, valoarea acestei funcții termodinamice se determină prin integrarea curbei experimentale $C_p/T = f(T)$ în intervalul de temperatură $0 - T_0$ (T_0 — temperatura la care se dorește calculul entropiei-standard S^0, deci 298 K, pentru S^0_{298}). Obținerea acestei curbe prin metodele calorimetriei la temperaturi joase reprezintă o sarcină dificilă. Calculul entropiei substanțelor solide pe baza unui model structural oarecare nu poate fi, însă, generalizat.

Ing. FRANCISC CZOBOR, Combinatul de Îngrășăminte Chimice — Valea Călugărească.
Ing. FLORIN OMOTA, Întreprinderea de Prelucrare a Sfeclei de Zahăr — Lechinta.

Utilizarea metodei termodinamicii statistice este, în general, limitată la studiul substanțelor gazoase. Modelul Debye, aplicabil la substanțe solide, se mărginește la solidele monoatomice. Din aceste cauze, din punct de vedere practic, pentru evaluarea entropiilor-standard ale solidelor sînt utile diferite formule empirice [1].

Unele din metodele utilizate, în general, pentru calculul unor mărimi termodinamice sînt cele compoziționale (structurale), care se bazează pe increment de legătură, atom sau funcțiune. Astfel, în procedeul aditiv Kelley, S^0_{298} pentru un compus anorganic este suma unor increment s_i ce depind de natura ionului i [2]:

$$S^0_{298} = \sum_{i=1}^{i=K} K_i s_i \qquad (1)$$

unde K este numărul de tipuri de ioni, iar K_i = numărul de ioni de tip i din formula moleculară. S-au propus diferite formule de calcul pentru s_i, această mărime fiind corelată cu masa moleculară a ionului respectiv (formula lui Latimer [3], perfecționată de Vasil'ev [4]), cu masa moleculară, valența și raza ionului [5, 6], cu suma numerelor cuantice principale n ale electronilor ionului [7] sau cu entropia ionului în stare gazoasă [8].

Procedeele structurale de evaluare a S^0_{298} la substanțe organice sînt mai puțin dezvoltate, se referă atît la solide cît și la lichide (deoarece multe substanțe cu rețea moleculară se topesc la temperaturi joase) și preferă însumarea unor increment de legătură în locul incrementelor de noduri [9, 10].

Deoarece clasificarea completă a substanțelor pe tipuri, de legături ar implica introducerea factorului subiectiv, s-a renunțat la stabilirea unei corelații între entropia-standard și tipul de legături și grupe funcționale, introducînd valori de increment pentru fiecare element. Astfel, pentru hidrocarburile aromatice solide s-a propus relația de calcul liniară:

$$S^0_{298} = C_1 \cdot \mu_C + C_2 \cdot \mu_H \qquad (2)$$

unde μ_C reprezintă numărul de atomi de carbon din moleculă, iar μ_H numărul atomilor de hidrogen. Aplicînd această formulă unui eșantion de 30 substanțe s-a găsit un coeficient de corelație $CR = 0{,}976$ și valorile constantelor de regresie: $C_1 = 0{,}7$ și $C_2 = 4{,}0$.

Abaterea-standard raportată la mol de substanță a fost:

$\sigma_s = 1{,}45$ cal/mol K, iar cea raportată la un atom-gram de substanță:

$\sigma^*_s = 0{,}05$ cal/atom-gram.

Încercînd o metodă analoagă pentru un eșantion de 54 de sulfuri metalice, pe baza formulelor:

$$S^0_{298} = \mu_S \cdot S^0_{298,\,S} + \mu_M \cdot S^0_{298,\,M} + C_3 \cdot \mu_S \qquad (3)$$

$$S^0_{298} = \mu_S \cdot S^0_{298,\,S} + \mu_M \cdot S^0_{298,\,M} + C_4(\mu_S + \mu_M) \qquad (4)$$

în care μ_S reprezintă numărul de atomi de sulf, iar μ_M — numărul de atomi de metal, $S^0_{298,\,S}$ — entropia-standard pentru sulf, respectiv $S^0_{298,M}$ pentru metal, s-a găsit $CR = 0{,}908$, valorile constantelor de regresie $C_3 = -3{,}22$ și $C_4 = -1{,}77$. Abaterile-standard calculate sînt σ^*_s (3) $= 0{,}512$ cal/atom gram. K și σ^*_s (4) $= 0{,}7$ cal/atom gram. K.

Diferența mare dintre abaterile-standard din formulele de regresie anterioare s-ar explica printr-o diversitate mai mare a tipurilor de structuri pentru sulfuri. Ca regulă generală, cu cît este mai largă clasa de substanțe, cu atît crește eroarea de evaluare. Astfel, extinzînd o relație de calcul de tipul formulei (2) pentru compuși organici cu O și N și construind o formulă de regresie liniară:

$$S^0_{298} = C_5\mu_C + C_6\mu_H + C_7\mu_O + C_8\mu_N \qquad (5)$$

se obțin constantele $C_5 = 0{,}7$; $C_6 = 4{,}0$; $C_7 = 2{,}6$ și $C_8 = 2{,}7$, cu abaterea-standard sensibil mai mare: $\sigma^*_s = 0{,}3$ cal/atom gram. K și $CR = 0{,}971$.

Deci, marele dezavantaj al acestor tipuri de corelații este faptul că nu sînt generalizabile, trebuind să fie stabilite mai multe formule, fiecare fiind valabilă într-un cadru destul de restrîns.

O clasă de procedee înrudite cu cele compoziționale sînt cele comparative, calculîndu-se entropia-standard a unei substanțe din entropia alteia, similare. În literatura de specialitate sînt cunoscute astfel de încercări, de exemplu cele ale lui K a r a p e t y a n t s [11] sau K i r e e v [12]. Prin aceste procedee se corelează entropia S_j a unei substanțe avînd numărul de ordine j într-un șir dat, cu entropia $S_{j,\,ref}$ a substanței avînd același număr de ordine în alt șir:

$$S^0_{298,\,j} = C_9 \cdot S^0_{298,\,j,\,ref} + C_{10} \qquad (6)$$

S-a încercat obținerea unor corelații de acest tip între entropiile-standard ale sulfurilor metalice și cele ale oxizilor de compoziție identică (numărul de atomi de oxigen = numărul de atomi de sulf). Pentru un eșantion de 40 de perechi de substanțe (sulfuri-oxizi corespunzători) s-au propus următoarele relații:

$$S^0_{298}[MS] = S^0_{298}[MO] + C_{11}(\mu_S + \mu_M) \qquad (7)$$

$$S^0_{298}[MS] = S^0_{298}[MO] + C_{12}\mu_S \qquad (8)$$

S-au obținut abaterile-standard σ^*_s de 0,2, respectiv 0,3 cal/atom gram. K, valorile constantelor fiind: $C_{11} = 2{,}0$ și $C_{12} = 3{,}6$.

Comparînd abaterile-standard cu cele obținute cu formulele compoziționale de calculare a entropiei (3 și 4) se observă că rezultatele sînt sensibil mai bune prin metoda comparativă. Totuși, utilizarea formulelor comparative nu este indicată, deoarece conduc la erori imprevizibile, prin aplicarea la substanțe ale căror entropii-standard sînt necunoscute.

O a treia categorie de formule empirice de calcul al entropiei-standard o reprezintă corelările cu date experimentale macroscopice.

Corelarea entropiei cu date macroscopice

Pentru a putea fi aplicate imediat, relațiile de evaluare a entropiei trebuie să aibă la bază date tabelate sau ușor disponibile experimental și să aibă, eventual, o formă liniară sau liniarizabilă pentru determinarea ușoară a coeficienților de corelație. În literatura de specialitate există mai multe formule de acest tip (pentru o enumerare a lor vezi [1]), aplicate cu succes mai mare sau mai mic asupra unor clase mai largi sau mai restrînse de substanțe. În lucrare autorii s-au oprit asupra cîtorva dintre ele, în selecționarea lor aplicînd următoarele criterii:

— s-au luat în considerație formule cît mai generale, aplicabile la toată gama de substanțe solide în condiții normale;

— s-a urmărit să existe și să fie ușor accesibile datele ce trebuie introduse în aceste formule.

Au fost alese următoarele date experimentale: masa moleculară (M), capacitatea calorică (C_p), temperatura de topire (T) și densitatea (ρ), alegere justificată de faptul că majoritatea formulelor de acest tip leagă entropia cu aceste mărimi.

Procedînd în acest mod, următoarele formule au atras atenția (în aceste formule, unitățile de măsură folosite sînt: pt. S^0_{298} și C_p: cal/mol. K; pt. M: g/mol; pt. V (volumul molar $= M/\rho$): cm³/mol; pt. T_t: K; C_p și V sînt măsurate ca și S^0_{298} la 25°C și 1 atm):

— Karapetyants I [1]:

$$S^0_{298} = a + bC_p \qquad (9)$$

unde a și b sînt constante pentru compuși de același tip.

— Strelkov (formulă înrudită cu precedenta):

$$S^0_{298} = KC_p \tag{10}$$

unde $K = 1{,}1$ (solide) şi 1,4 (lichide).

— Karapetyants II [13]:

$$S^0_{298} = a + bV \tag{11}$$

unde a şi b sînt constante de material.

— Wenner [14] (pentru compuşi ionici):

$$S^0_{298} = A \lg M + B \tag{12}$$

unde A şi B sînt constante pentru serii de produşi analogi.

Exactitatea formulei (după Wenner): $\pm 3-4$ u.e.

— Turkdogan şi Pearson [15], pentru compuşi ionici:

$$S^0_{298} = aV^n \tag{13}$$

sau:

$$\log S^0_{298} = n \log V + a'(a' = \log a), \tag{13'}$$

unde a este o constantă ce depinde de tipul substanţei (anion), grupa sistemului periodic în care este cationul, relaţia cation-anion şi structura cristalină, iar n — constantă ce depinde de tipul compusului şi poziţia cationului în sistemul periodic. Exactitate: $\pm 1-3$ u.e.

— Filippin [16]:

$$S^0_{298} = a(2 \lg M + \lg \rho) + b \tag{14}$$

unde a şi b sînt constante pentru serii de compuşi de acelaşi tip.

Exactitate $= \pm$ 0,5—1,0 u.e.

— Eastman [17]:

$$S^0_{298}/\mu = K + \frac{R}{2} \ln \left(M^3 V^2 T_t^{-3} \mu^{-5}\right) \tag{15}$$

unde $\mu =$ nr. atomi din moleculă, iar K — constantă care are valoarea 12,5 pentru solide anorganice şi 11 pentru solide organice:

— Cantor [18]:

$$S^0_{298} = K - 1{,}5\ R \ln \left(MV^{4/3}\right) \tag{16}$$

— Eastman şi Tsagareyshvili [1] (pentru cristalele anorganice):

$$S^0_{298} = 0{,}75\ R\ \ln (200 MV^{2/3}/T_t)^{4/3}. \tag{17}$$

— Herz [19]:

$$S^0_{298} = 4{,}9 \left(\frac{M}{C_p}\right)^{1/3} \tag{18}$$

La această serie s-a adăugat o formulă obţinută de autori:

$$S^0_{298} = \frac{M}{3\sqrt{\rho}} \tag{19}$$

formulă ce a dat rezultate destul de bune şi care a fost obţinută prin calculul coeficienţilor unei formule propuse de autori:

$$\ln \left(\frac{S}{\mu}\right) = A \ln \left(\frac{MV}{\mu^2}\right) + B \tag{20}$$

pentru care s-au obţinut $A \cong 0{,}5$ şi $e^B \cong \frac{1}{3}$.

Odată selecţionate, formulele au trebuit să fie aduse la o formă adecvată, prin intensivare. Această necesitate a apărut datorită faptului că la foarte multe substanţe solide nu se evidenţiază molecule bine definite, ca în cazul lichidelor dau gazelor. Este vorba despre metale şi compuşi ionici, pentru care formularea NaCl nu este cu nimic mai justificată decît Na_2Cl_2 sau Na_4Cl_4, cît şi despre unele substanţe elementare, cum ar fi fosforul şi sulful, care se pot scrie pur şi simplu P sau S sau, ţinînd cont de structura moleculară, P_4 şi S_8. Pentru a face formulele insensibile la aceste variaţii în modul lor de scriere, entropia-standard şi celelalte mărimi extensive ce apar (C_p, V şi M) şi care în mod normal sînt raportate la un mol de substanţă, au fost împărţite la μ (numărul de atomi din moleculă sau atomicitatea), astfel că aceste mărimi nu mai sînt raportate la numărul de molecule, ci la numărul de atomi.

O altă modificare adusă formulelor constă în înlocuirea constantelor numerice date de autori cu constante de regresie, ce urmează a fi calculate pentru un număr cît mai mare de substanţe din toate clasele, pentru a conferi formulelor o generalitate maximă. Această cerinţă decurge din faptul că, în general, aceste formule sînt valabile pentru clase de substanţe destul de înguste, dar nu există criterii precise de a încadra o substanţă într-o clasă sau alta, în astfel de clasificări intervenind întotdeauna factorul subiectiv (de exemplu: diferenţierea dintre metale şi nemetale, dintre substanţe ionice şi covalente, dintre compuşi anorganici şi organici etc.)

S-au obţinut astfel următoarele formule liniare de un singur argument. Acesta poate fi:

— o mărime fizică sau logaritmul ei, ca în formulele:

$$S^0_{298}/\mu = C_1\left(C^0_{p,298}/\mu\right) + C_2 \tag{21}$$

[obţinută din formulele (9) şi (10)];

$$S^0_{298}/\mu = C_1 \left(\frac{V_{298}}{\mu}\right) + C_2 \tag{22}$$

[obţinută din formula (11)];

$$S^0_{298}/\mu = C_1 \lg \left(\frac{M}{\mu}\right) + C_2 \tag{23}$$

[obţinută din formula (12)];

$$\lg \left(S^0_{298}/\mu\right) = C_1 \lg \left(\frac{V_{298}}{\mu}\right) + C_2 \tag{24}$$

[obţinută din formula (13')];

— un produs (sau raport) de mărimi fizice, eventual logaritmat:

$$S^0_{298}/\mu = C_1 \lg \left(\frac{MV_{298}}{\mu^2}\right) + C_2 \tag{25}$$

[obţinută din formula (14)];

$$S^0_{298}/\mu = C_1 \lg \left(M^3 V^2_{298} T_t^{-3} \mu^{-5}\right) + C_2 \tag{26}$$

obținută din formula (15)];

$$S^0_{298}/\mu = C_1 \lg \left(M V^{2/3}_{298} \mu^{-5/3}\right) + C_2 \qquad (27)$$

[obținută din formula (16)];

$$S^0_{298}/\mu = C_1 \lg \left[\left(M V^{2/3}_{298} \mu^{-5/3}\right) \cdot \frac{1}{T_t}\right]^{4/3} + C_2 \qquad (28)$$

[obținută din formula (17)];

$$\lg \left(S^0_{298}/\mu\right) = C_1 \lg \left(\frac{M}{C^0_{p,\,298}}\right) + C_2 \qquad (29)$$

[obținută din formula (18)];

$$S^0_{298} = C_1 \frac{M}{\sqrt{\rho}} + C_2 \qquad (30)$$

[obținută din formula (19). Aici, împărțirea la μ este superfluă, deoarece acesta se simplifică].
Semnificațiile mărimilor din aceste formule sînt:

S^0_{298} — entropia-standard la 298 K și 1 atm.
$C^0_{p,298}$ — capacitatea calorică la 298 K și 1 atm.
V_{298} — volumul molar la 298 K și 1 atm $\left(V_{298} = \frac{M}{\rho}\right)$
ρ — densitatea la 298 K și 1 atm.
M — masa moleculară
T_t — temperatura de topire a solidului la 1 atm
μ — atomicitatea

În cazul substanțelor care prezintă mai multe forme alotropice în stare solidă, iar pentru cea stabilă nu se cunoaște T_t, s-a folosit corelarea empirică

$$T_t = (2T_{t'} + T_a)/3 \qquad (31)$$

unde $T_{t'}$ semnifică temperatura de topire la presiune normală a formei nestabile, iar T_a — temperatura transformării polimorfe. În cazul în care nu se cunoaște T_a s-a utilizat relația:

$$T_t = 0{,}95\ T_{t'} \qquad (32)$$

care este mai puțin precisă.

Observînd că mărimile cu care se corelează entropia apar sub formă de produs, în care termenii apar la diferite puteri, a fost propusă o formulă care să prezinte o generalitate maximă:

$$S^0_{298} = K\left(C^0_{p,\,298}\right)^a M^b T_t^c \rho^d \mu^e \qquad (33)$$

în care μ a fost scos de la numitorul celorlalte mărimi, devenind un termen aparte. Prin logaritmare, această formulă s-a liniarizat:

$$\lg S^0_{298} = C_1 + C_2 \lg C^0_{p,\,298} + C_3 \lg M + C_4 \lg T_t + C_5 \lg \rho + C_6 \lg \mu \qquad (33')$$

De asemenea, a mai fost propusă o formulă aditivă, în care au fost introduși termenii suplimentari: N — numărul de elemente din moleculă; M_1, M_2, M_3 — masă atomală medie aritmetică, geometrică, respectiv armonică. Formula este:

$$S^0_{298} = C_1 + C_2 M + C_3 C^0_{p,\,298} + C_4 T_t + C_5 \rho + C_6 V_{298} + C_7 C_p T_t + C_8 \frac{M}{\mu^2} + C_9 \frac{C_p}{\mu} + C_{10} N + C_{11} M^2 + C_{12}\left(C^0_{p,\,298}\right)^2 + C_{13} T_t^2 + C_{14} \rho^2 + C_{15} M C_p + C_{16} M_1 + C_{17} M_2 + C_{18} M_3 \qquad (34)$$

Produșii de termeni au fost introduși datorită faptului că ei apar ca atare în formulele empirice propuse de alți autori, existînd deci posibilitatea ca acțiunea lor să fie combinată.

Banca de date și programul de calcul

Pentru a avea garanția valabilității și aplicabilității generale a rezultatelor regresiei liniare a formulelor (21) — (30) și ale regresiei multiliniare a formulelor (33′) și (34), a fost necesară efectuarea calculului pe un număr cît mai mare de substanțe din clase cît mai diferite. Adunînd date pentru un număr de peste 500 de substanțe chimice, organice și anorganice, a apărut inevitabilă necesitatea utilizării calculatorului. A fost creată în acest sens o bancă de date, inițial pe cartele perforate, ulterior pe disc magnetic. Pentru o substanță oarecare se indică printr-un cod de 3 cifre numărul substanței în fișier, formula substanței printr-un șir de grupuri formate din 2 caractere alfanumerice pentru simbolul elementului și 2 cifre care indică numărul de atomi ai elementului respectiv în cadrul moleculei și un indice care arată dacă mai este necesar spațiu pentru scrierea completă a formulei moleculare.
Exemplu:

```
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
4 8 3 — — 0 C A — 1 Z R — 1 ∅ — — 3
```

483 indică o substanță pe poziția 483 în fișier. — — 0 indică faptul că formula moleculară este completă. Restul informației se referă la formula moleculară $CaZrO_3$. Datele referitoare la proprietățile substanței sînt organizate în modul ce rezultă din exemplul următor:

```
483 — — 0 — — 23.9000 — — 23.8800 — —
2623.00 — — — 4.7600
```

483 ajută la păstrarea legăturii cu formula moleculară — — 0 este un indice pentru prezența datelor: reprezintă suma:

$$\sum_{i=1}^{3} \delta(i) \cdot 2^{i-1} \qquad (35)$$

unde:

$$\delta(i) = \begin{cases} 1 \text{ dacă lipsește valoarea proprietății } i \\ 0 \text{ dacă valoarea proprietății } i \text{ este trecută în fișier} \end{cases}$$

Cele patru numere care urmează sînt valorile mărimilor, în ordine: S^0_{298} (cal/mol grd), urmată de valorile mărimilor a căror prezență în fișier nu este obligatorie $C^0_{p,298}$ (cal/mol grd; $i = 1$), T_t(K; $i = 2$) și ρ (g/cm³; $i = 3$).

După cum se poate observa, nu se indică valorile mărimilor M, μ, N, M_1, M_2 și M_3, acestea putînd fi calculate în cadrul programului. Pentru aceasta se memorează într-un vector de constante alfa-numerice toate simbolurile elementelor chimice din natură, de la H la U și, în paralel, într-un alt vector valorile maselor atomice pentru toate elementele chimice

considerate. Pentru calculul masei moleculare se utilizează următoarea procedură: se compară (într-un ciclu), pentru fiecare simbol chimic al formulei moleculare din fişier, numărul de ordine în vectorul simbolurilor chimice. Pentru valoarea corespunzătoare în vectorul maselor atomice rezultă masa atomică cu o precizie de patru zecimale exacte. Prin multiplicare cu indicele corespunzător din formula moleculară şi însumarea tuturor acestor valori, se obţine masa moleculară cu o foarte mare precizie.

Pe baza indicelui de prezenţă a datelor din fişier pot fi testate toate formulele care utilizează ca variabile doar o parte din cele patru date pentru o anumită substanţă. Se evită în acest fel luarea de valori nule din fişier, atunci cînd, de exemplu, nu se dispune de $C^0_{p,298}$ (valoarea citită ar fi 0.0), pentru formule cum este (21), dar pot fi testate formulele (22), (23), (24), (25), (26), (27), (28) şi (30).

Pe baza datelor de intrare se calculează în cadrul programului variabilele de regresie pentru fiecare substanţă, obţinîndu-se relaţii de forma generală:

$$y = C_1 + C_2X_1 + C_3X_2 + \cdots + C_{N+1}X_N \qquad (36)$$

în care y este S^0_{298} sau lg S^0_{298} iar variabilele de forma X_i cu $i = 1, \ldots, N$ sînt de forma unui produs de date de intrare sau logaritmi ai acestora.

Metodele de regresie liniară şi multiliniară sînt cele uzuale, datele rezultate în urma rulării programului fiind prezentate în tabelul 1.

În afară de datele din tabel, în cadrul programului se calculează şi erorile relative pentru fiecare substanţă, cu fiecare formulă. În acest fel au putut fi corectate greşeli apărute în perforarea cartelelor, prin faptul că se obţineau, pentru anumite substanţe, erori relative de peste 50%, pentru oricare din formulele de regresie utilizate. Un mod foarte comod de apreciere a calităţii regresiei, în afara coeficientului de corelaţie, este prezentarea grafică a rezultatelor. Pentru aceasta se reprezintă într-un spaţiu bidimensional punctele de coordonate y şi y', adică mărimea calculată (estimată) a lui y conform formulei (36) şi valoarea reală, determinată experimental. Cu cît punctele, fiecare reprezentînd o substanţă, sînt mai bine grupate pe bisectoarea principală a axelor y şi y', avem o corelare mai strînsă între entropie şi datele macroscopice. Ca exemplu sînt date reprezentările grafice pentru o formulă de un singur argument (fig. 1) şi o formulă de regresie multiliniară, cu mai multe argumente (fig. 2).

Se poate observa că formulele de un singur argument (21) — (30) realizează o corelare nu prea bună, coeficienţii de corelare fiind mai mici decît 0,90. Coeficientul de corelare cel mai bun l-a dat formula (25), iar cel mai slab formula (29). Formulele de regresie multiliniară (33′) şi (34) prezintă în schimb coeficienţi de corelare peste 0,90. Dintre acestea, formula (33′), cu un $CR = 0{,}9833$, este, după părerea autorilor, aplicabilă, în forma (33′) sau (33), cu rezultate suficient de precise pentru evaluarea entropiei-standard a substanţelor solide. Înlocuind coeficienţii $C_1 \cdots C_6$ cu datele din tabel, se obţine:

$$\lg S^0_{298}\,(\text{cal/mol}\cdot\text{grd}) = 0{,}3817639 -$$

Tabelul 1

Formula nr.	Constanta de regresie		Coeficient de corelaţie
	nr.	valoare	
(21)	1	2,175871	0,8620
	2	—3,837191	
(22)	1	0,4956273	0,8223
	2	1,168407	
(23)	1	2,999569	0,8243
	2	—4,467295	
(24)	1	0,9610189	0,7964
	2	—0,4378321	
(25)	1	2,368814	0,9030
	2	—7,463743	
(26)	1	10,75412	0,8519
	2	0,7998206	
(27)	1	—6,841010	0,8892
	2	0,8640261	
(28)	1	1,990671	0,8970
	2	6,637051	
(29)	1	0,4564047	0,5783
	2	0,7359513	
(30)	1	0,3117056	0,8753
	2	0,2724288	
(33)′	1	0,3817639	0,9833
	2	—0,2178155	
	3	0,5375372	
	4	—0,1752933	
	5	—0,2667367	
	6	0,6677840	
(34)	1	0,7266892	0,9483
	2	0,02437847	
	3	0,01895087	
	4	—0,03560945	
	5	3,745934	
	6	0,1121988	
	7	0,000168392	
	8	0,1160788	
	9	5,784678	
	10	5,327933	
	11	0,000037807	
	12	0,002986401	
	13	0,0000073113	
	14	—0,1001877	
	15	0,000032838	
	16	—0,6428187	
	17	0,6523118	
	18	—0,3913963	

$$- 0{,}2178155 \lg C^0_{p,298}\,(\text{cal/mol}\cdot\text{grd}) +$$
$$+ 0{,}5375372 \lg M(\text{g/mol}) - 0{,}1752933 \lg T_t(\text{K}) - \qquad (37)$$
$$- 0{,}2667367 \lg \rho(\text{g/cm}^3) + 0{,}6677840\mu$$

sau, sub formă de produs:

$$S^0_{298} =$$
$$= e^{0,3817639} C_p^{-0,2178155} M^{0,5375372}\, T_t^{-0,1752933} \rho^{-0,2667367} \cdot$$
$$\cdot \mu^{0,667784}$$

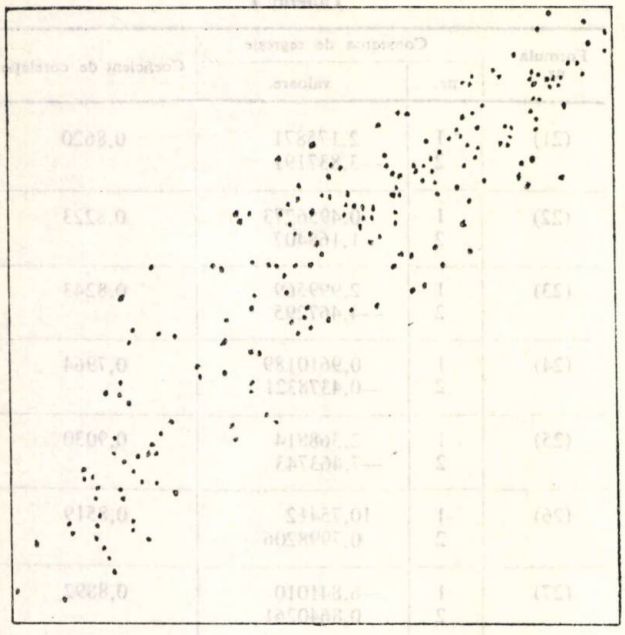


Fig. 1. Reprezentarea punctelor de regresie pe baza formulei (24).

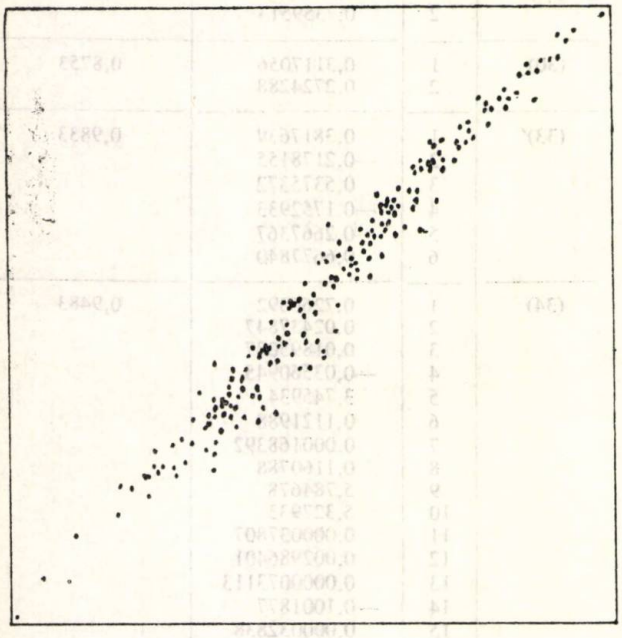


Fig. 2. Reprezentarea punctelor de regresie pe baza formulei optime (37).

CONCLUZII

În general, metodele empirice de evaluare a entropiei dau rezultate bune numai pentru substanţe apropiate din punct de vedere chimic, corelarea scăzînd odată cu lărgirea clasei de substanţe cărora li se aplică formula empirică de calcul. Astfel, formulele propuse în literatură pentru anumite clase de substanţe, aplicate unui lot de substanţe alese la întîmplare, au dat coeficienţi de corelaţie cuprinşi între valorile 0,5783 şi 0,9030. Pentru relaţii liniare de mai mulţi termeni, dar cu aceleaşi variabile independente ca cele propuse în literatură, s-au obţinut coeficienţi de corelaţie totali mai mari, ceea ce sugerează faptul că entropia solidelor depinde de toate aceste variabile (punct de topire, masă moleculară medie, căldură specifică molară şi densitate).

Corelarea entropiei cu un produs de factori [(33′), coeficient de corelaţie 0,9833] s-a dovedit a fi mai bună decît corelarea cu o sumă de termeni (34), deşi numărul constantelor de regresie este mai mic.

Deoarece coeficienţii formulei (33′) s-au obţinut pe baza unui lot de substanţe solide alese la întîmplare din toate clasele (ionice şi covalente, cristaline şi amorfe, anorganice şi organice), rezultă că această formulă poate fi valabilă, cu o probabilitate mare, pentru toate substanţele solide. În concluzie, se consideră, deci, fără a insista asupra semnificaţiei fizice a acestei formule, că ea poate fi aplicată pentru evaluarea entropiei oricărui corp solid, dacă această mărime nu este cunoscută şi nu se poate determina prin alte metode mai riguroase şi dacă sînt cunoscute cele patru date macroscopice: masa moleculară, căldura specifică, densitatea şi punctul de topire.

Bibliografie

1. TSAGAREYSHVILI, D. SH. ,,Metody rascheta termicheskikhi uprugikh svoystv kristallicheskikh neorganicheskikh veshchestv.“ Metsniereba, Tbilisi, 1977.
2. KELLEY, K., JANAF ,,Thermochemical Tables“ ed. Dow Chemical Co. Midland Michigan, S.U.A., 1965.
3. LATIMER, W. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 1480.
4. VASIL'EV, V. P., VASIL'EVA, V. N. Izv. VUZ Khim. tekhn. 1962, nr. 2, p. 243.
5. YATSIMIRSKIY, K. B. ,,Termokhimiya kompleksnykh soedineniyakh''. Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscova, 1951.
6. KAPUSTINSKIY, A. F. şi YATSIMIRSKIY, K. B. Zh. fiz. khim. **22**, 1948, p. 1271.
7. DROZIN, N. N. Zh. fiz. khim. **36**, 1962, p. 207.
8. VASIL'EV, V. P. şi VASIL'EVA, V. N. Zh. fiz. khim. **36**, 1962, p. 2517.
9. PARKS, G. şi HUFFMAN, H. ,,The free energies of some organic compounds''. Chemical Catalog Co., New York, 1932.
10. HUFFMAN, H. şi PARKS, G. J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1930, p. 1553.
11. KARAPETYANTS, M. KH. ,,Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv''. Nauka. Moscova, 1965.
12. KIREEV, V. A. ,,Metody prakticheskogo rascheta v termodinamike khimicheskikh reaktsiy''. Khimiya, Moscova, 1975.
13. KARAPÉT'YANTZ, M. ,,Thermodynamique chimique'', Mir, Moscova, 1978.
14. WENNER, R. ,,Thermochemical calculations'', Mc. Graw — Hill, New York, 1941.
15. TURKDOGAN, E. şi PEARSON J. J. Appl. Chem. 3, 1965, p. 495.
16. FILIPPIN, V. A. Zh Fiz. Khim. **42**, 1968, p. 334.
17. EASTMAN, E. J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1923, p. 80.
18. CANTOR, S. Inorg. Nucl. Chem. Letters **9**, 1973, p. 1275.
19. HERZ, W. Z. Anorg. Allg. Chem. **182**, 1929, p. 189.

Intrat în redacţie: 8.IX.1986.

NICOLAE PASCU
VIOREL SĂCELEAN
GABRIELLA MIHAI
GRIGORE SIGARTĂU

Săruri pentru zincarea chimică a aluminiului și a aliajelor sale

C.Z.: 669.71:669.58

Lucrarea se referă la săruri pentru zincarea chimică a aluminiului și a aliajelor sale, cu multiple utilizări în industria construcțiilor de mașini, aeronautică, electrotehnică, electronică etc. S-au obținut și experimentat 12 tipuri de săruri de zincare chimică pe bază de tetrahidroxozincat de sodiu, cu cîte un agent de complexare (glucoză, acid gluconic, gluconat de sodiu, acid glutamic, glutamat de sodiu, cianură de sodiu). Cu fiecare agent de complexare s-au obținut două băi de zincare, respectiv, două săruri, la două concentrații.

The paper refers to salts for the chemical zinc plating of aluminium and of its alloys with many applications in the automative industry, in aeronautics, electrotechnics, electronics a.s.o. 12 types of salts for chemical zinc plating based on sodium tetrahydroxozincate, each having a complexing agent (glucose, gluconic acid, sodium gluconate, glutamic acid, sodium cyanide) were obtained and experimented. For each complexing agent, two zinc baths were obtained, and two salts with two concentrations, respectively.

Работа касается солей для химического цинкования алюминия и его сплавов, имеющего многисленные применения в машиностроении, самолетостроении, электротехнике, электронике и др., Было разработано и опробовано 12 типов солей цинкования на основе тетрагидроксоцинката натрия, содержащих по одному агенту комплексования (глюкоза, глюконовая кислота, глюконат натрия, глютамовая кислота, глютамат натрия, цианистый натрий). Для каждого агента комплексования получали две цинкующей ванны, соответственно две соли, при двух концентрациях.

Aluminiul și aliajele sale au multiple utilizări în diferite ramuri industriale, ca: industria alimentară, chimică, construcții de mașini, aeronautică, aerospațială, armament, electrotehnică, electronică etc., unde este necesar să fie acoperit cu un film subțire de zinc, prin imersare, acesta servind ca bază pentru electrodepunerea altor metale (zinc, cupru, argint, aur, cadmiu, staniu, plumb, nichel, crom) [1—4].

Procedeul a fost aplicat pentru prima dată de Heroitson [5], în anul 1927. După aceea, acest procedeu simplu și ieftin, s-a extins [6—12].

Sărurile alcaline utilizate pentru zincarea chimică a aluminiului și a aliajelor sale au la bază tetrahidroxozincatul de sodiu, fără [1, 3, 13] și cu agenți de complexare, moderați pentru zinc și puternic complexanți pentru aluminiu, cupru și alte elemente însoțitoare [4, 15].

În esență, procesul constă în simpla imersare a unui substrat de aluminiu foarte curat într-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu și oxid de zinc, la temperatura ordinară. În soluția apoasă de zincat de sodiu, doi atomi de aluminiu trec în soluție pentru fiecare trei atomi de zinc depuși pe suprafața acestuia, conform ecuației chimice:

$$2Al + 3\,[Zn(OH)_4]^{2-} \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3Zn + 4OH^- \quad (1)$$

Structura soluțiilor apoase de zincat alcalin (sodiu, potasiu) [16], puternic alcaline, s-a studiat prin diverse metode de investigare, ca: tehnica luminii disperse, RMN [17], spectroscopie Raman [18], spectroscopie laser Raman și potențiometrie [19].

Rezultatele cercetărilor efectuate atestă că complexitatea soluțiilor de electroliți la concentrații ridicate, este în funcție de timp. Soluțiile proaspăt preparate conțin inițial particule inactive electric, în stare cvasicoloidală, pe bază de $Zn(OH)_2$ și molecule de solvent. După aceea, acestea se descompun cu formarea următoarelor specii de complecși:

$[Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O]$, $[Zn(OH)_3 \cdot H_2O]^-$ și $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

De asemenea, în aceste studii se presupune că în soluție ar exista următorul echilibru:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Zn(OH)_3]^- + OH^- \quad (2)$$

Dr. chim. NICOLAE PASCU, dr. chim. VIOREL SĂCELEAN, chim. GABRIELLA MIHAI și chim. GRIGORE SIGARTĂU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Din determinările de conductivitate s-a tras concluzia că în soluţiile utilizate în practică zincul este prezent sub formă complexă de tetrahidroxozincat: $[Zn(OH)_4]^{2-}$ [20, 21].

Procesele mult mai complexe care au loc în soluţia puternic alcalină, de zincat, pot fi schematic redate prin următoarele echilibre [1, 22—24]:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Zn(OH)_3]^- + OH^- \quad (3)$$

$$[Zn(OH)_3]^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_2] + OH^- \quad (4)$$

$$[Zn(OH)_2] \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^- \quad (5)$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn \quad (6)$$

Se presupune că depunerile de calitate proastă ale peliculelor de zinc se datoresc fazei de disociere prea rapide a complexului de $[Zn(OH)_4]^{2-}$, care determină o viteză prea mare de formare a peliculei de zinc pe suport.

Prin adăugarea unei anumite cantităţi de cianură alcalină în soluţia de zincat, are loc formarea complexului de tetracianozincat alcalin (sodiu, potasiu), conform ecuaţiei chimice:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + 4NaCN \rightleftharpoons Na_2[Zn(CN)_4] + 4NaOH \quad (7)$$

Complexul $[Zn(CN)_4]^{2-}$ are stabilitate mai mare decît cel de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ şi disocierea rapidă a ultimului este înlocuită cu disocierea lentă a primului [24], conform ecuaţiei de echilibru:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-} + 4\,CN^- \quad (8)$$

Prin urmare, viteza de reducere şi de depunere a ionilor de zinc (echilibrele de disociere: 3, 4, 5 şi 6) pe suport este reglată de constanta de disociere a tetracianozincatului. Depunerile de calitate superioară se obţin prin realizarea unui anumit raport optim între concentraţiile celor doi complecşi, din sarea, respectiv baia de zincare chimică, prin imersare [24].

Procesele de reducere şi depunere a zincului pe suport sînt aceleaşi pentru ambele tipuri de săruri — băi $[Zn(OH)_4]^{2-}$ — $[Zn(CN)_4]^{2-}$, conform echilibrelor de disociere (3), (4), (5), (6) şi (8).

Utilizarea electroliţilor pe bază de cianuri asigură obţinerea unor acoperiri cu granulaţie mai fină, de culoare mai deschisă şi mai dure decît acoperirile obţinute în electroliţi acizi. Electroliţii cu cianuri au o putere de pătrundere mare şi se utilizează pentru zincarea pieselor cu forme complicate.

Depunerile de pelicule subţiri de zinc pe aluminiu s-au studiat prin microscopie electronică de transmisie şi prin difracţie electronică [25].

S-a găsit că zincul formează iniţial pelicule subţiri, semicontinue, epitaxiale, pe toate planurile principale ale aluminiului.

Creşterea mai departe a zincului continuă sub forma unor cristale separate (2000 Å diametru), care se dezvoltă pe pelicula iniţială, continuînd să-şi menţină reţeaua epitaxială.

Adeziunea zincului la aluminiu se presupune că este ajutată de energia scăzută interfacială epitaxială dintre zinc şi aluminiu.

Din măsurătorile oscilografice cronopotenţiometrice [26], s-a constatat că viteza de depunere a zincului pe aluminiu este în funcţie de concentraţia sa în soluţie şi de temperatură.

În momentul cînd suportul de aluminiu se imersează în soluţia de electrolit, potenţialul se deplasează brusc spre valori negative, şi după aceea, în tot timpul depunerii potenţialul creşte pînă ce atinge eventual potenţialul metalului depus.

În această lucrare s-au experimentat cu rezultate foarte bune 12 tipuri de săruri alcaline, respectiv băi de zincare chimică a aluminiului şi a aliajelor sale, dintre care 10 nu conţin ca agent de complexare ionul cian.

REZULTATE EXPERIMENTALE

În cercetările efectuate în fază de laborator, au fost utilizate ca material experimental plăcuţe de aluminiu şi duraluminiu (30×120×1 mm).

Aceste plăcuţe au fost confecţionate din tablă de aluminiu şi duraluminiu şi nu au necesitat prelucrări de finisare mecanică (rectificare, lustruire), care în practica industrială se execută în mod curent în secţiile de galvanizare.

În vederea obţinerii unor acoperiri galvanice de calitate superioară este necesar ca în prealabil să se efectueze o pregătire a suprafeţelor metalice prin metode mecanice (şlefuire, lustruire), chimice (degresare în solvenţi organici, soluţii alcaline, emulsii) şi electrochimice în soluţii alcaline, cu sau fără agenţi emulgatori sau de complexare.

Pregătirea suprafeţelor metalice în vederea acoperirilor galvanice sînt esenţiale pentru calitatea acoperirilor metalice.

Operaţiile principale care se efectuează în procesul de zincare chimică a aluminiului şi a aliajelor sale [27, 28], sînt următoarele:

1) spălare manuală cu detergent;
2) clătire cu apă rece;
3) degresare alcalină;
4) clătire în apă rece;
5) decapare în acid azotic (1:1);
6) clătire cu apă rece;
7) acoperire cu zinc prin imersare în baia alcalină;
8) clătire cu apă;
9) decapare cu acid azotic (1:1);
10) clătire cu apă;
11) acoperire cu zinc, prin imersare în baia alcalină;
12) clătire cu apă.

În vederea obţinerii unor depuneri de calitate superioară, s-a aplicat tehnica de imersare dublă, în baia de zincare — decapare, în acid azotic 1:1. Prin repetarea imersării suportului în baia de decapare (HNO_3 1:1), se îndepărtează primul strat de zinc depus, şi o nouă imersare în baia de zincare asigură obţinerea unei pelicule de zinc mult mai compacte şi cu granule mult mai fine.

Compoziţia sărurilor, respectiv a băilor de degresare — decapare a aluminiului şi a duraluminiului utilizate în cercetările efectuate:

A. Baie de degresare a aluminiului şi a duraluminiului:

a) $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$: 20—30 g/l
Na_2CO_3 sic: 30—40 g/l
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$: 20—30 g/l
Temperatura: 60—80°C
Timp de imersare: 30 min

b) NaOH: 3—5 g/l
Na_2CO_3 sic: 40—50 g/l
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$: 2— 4 g/l
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$: 20—30 g/l
Temperatura: 65—75°C
Timp de imersare: 30 min

c) $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$: 10—20 g/l
Na_2CO_3 sic: 20—30 g/l
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$: 20—30 g/l
Gluconat de sodiu: 5—25 g/l
Temperatura: 95—98°C
Timp de imersare: 10 min

B. Baie de decapare a aluminiului:
NaOH: 50 g/l
NaCl: 40 g/l
Temperatura: 40—70°C
Timp de imersare: 30 min.

C. Baie de decapare acidă a aluminiului şi a duraluminiului:

a) Acid azotic 1:1
Timp de imersare: 2—5 min

b) Acid azotic conc.: 100 ml
Acid fluorhidric: 40 ml
Apă: 860 ml
Temperatura: 18—25°C
Timp de imersare: 2—5 min

c) Acid azotic 1,42: 10% vol.
Acid fluorhidric (40%): 10% vol.
Apă: 80% vol.

Băile de la pct-ul C b) şi c) se utilizează pentru aliajele de aluminiu cu conţinut de siliciu.

Săruri — băi de zincare

În tabelele 1 şi 2 se prezintă sărurile cu care s-au format băile de zincare chimică, prin imersare, a aluminiului şi duraluminiului şi rezultatele obţinute în fază de laborator.

Tabelul 1

SĂRURI — BĂI DE ZINCARE CHIMICĂ, PRIN IMERSARE, A ALUMINIULUI ŞI DURALUMINIULUI

Nr. crt.	Materialul g/l	Sarea — baia de zincare chimică***					
		1	2	3	4	5	6
1	Hidroxid de sodiu	500	100	500	100	500	100
2	Oxid de zinc	100	10	100	10	100	10
3	*Glucoză	10	5	—	—	—	—
4	*Acid gluconic	—	—	10	5	+	—
5	**Gluconat de calciu	—	—	—	—	10	5

* În loc de acid gluconic se poate utiliza cu rezultate similare gluconat de sodiu.
Condiţii: — temperatura băii: 18—25°C
— timp de imersare: * 10—15s
** 30—60s
Rezultate: *** foarte bune (depuneri compacte de culoare deschisă, aderente, ductile şi microcristaline) atît pe aluminiu, cît şi pe duraluminiu;
** bune;
* slabe (depuneri de culoare închisă cu aderenţă slabă).

Fiecare tip de sare — baie de zincare chimică (1—12) au la bază hidroxid de sodiu şi oxid de zinc

Tabelul 2

SĂRURI — BĂI DE ZINCARE CHIMICĂ, PRIN IMERSARE, A ALUMINIULUI ŞI DURALUMINIULUI

Nr. crt.	Materialul, g/l	Sarea — baia de zincare chimică ***					
		7	8	9	10	11	12
1	Hidroxid de sodiu	500	100	500	100	400	100
2	Oxid de zinc	100	10	100	10	100	10
3	*Acid glutamic	10	5	—	—	—	—
4	*Glutamat de sodiu	—	—	10	5	—	—
5	**Cianură de sodiu	—	—	—	—	10	5
6	Cianură cuproasă	—	—	—	—	0,1	—

Condiţii: — temperatura băii: 18—25°C
— timp de imersare: * — 10—15s
** — 30—60s
Rezultate: foarte bune atît pe aluminiu, cît şi pe duraluminiu.

în proporţie de 81,97%; 86,96% şi, respectiv, de 16,39%; 8,70%.

De asemenea, în fiecare tip de sare — baie de zincare, se găseşte cîte un agent de complexare (glucoză, acid gluconic, gluconat de calciu, acid glutamic, glutamat de sodiu, cianură de sodiu), în două concentraţii, în proporţie de numai 1,64 şi 4,34%.

Toţi agenţii de complexare care intră în compoziţia sărurilor de zincare prezentate în lucrare nu sînt toxici, cu excepţia cianurii de sodiu, produs foarte toxic, care în procesul de producţie ridică probleme de tehnica securităţii muncii, la manipulare, transport, depozitare şi, mai ales, la tratarea apelor reziduale rezultate din proces.

La formarea băii de zincare, prin imersare, prima dată se solvă în apă, sub agitare, hidroxidul de sodiu, apoi oxidul de zinc şi în final agentul de complexare. Hidroxidul de sodiu se solvă cu degajare de căldură (3,01 kcal/mol/18°C) [29]. După solvirea oxidului de zinc, soluţia apoasă de tetrahidroxozincatul de sodiu se răceşte la temperatura ordinară, după care se solvă agentul de complexare.

În tabelul 3, se prezintă costul sărurilor de zincare chimică a aluminiului şi duraluminiului, calculat prin prisma materiilor prime, pentru o tonă de produs.

CONCLUZII

Lucrarea se referă la săruri pentru zincarea chimică a aluminiului şi a aliajelor, cu multiple utilizări în industria construcţiilor de maşini, aeronautică. electrotehnică, electronică etc.

Toate cele 12 tipuri de săruri de zincare chimică studiate în lucrare au la bază hidroxid de sodiu şi oxid de zinc, în concentraţie de 500, 100 şi, respectiv, 100 şi 10 g/l.

De asemenea, aceste săruri conţin cîte un agent de complexare (glucoză, acid gluconic, gluconat de calciu, acid glutamic, glutamat de sodiu şi cianură de sodiu), în concentraţie de 10 şi de 5 g/l.

Agenţii de complexare, cu excepţia cianurii de sodiu, nu sînt substanţe toxice şi nu ridică probleme deosebite de tehnica securităţii muncii.

Tabelul 3

COSTUL SĂRURILOR DE ZINCARE CHIMICĂ A ALUMINIULUI ŞI A DURALUMINIULUI, CALCULAT PRIN PRISMA MATERIILOR PRIME, PENTRU O TONĂ DE PRODUS

Costul materiilor prime, lei/t											
Tipul de sare — baie de zincare chimică											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6 754	5 570	8 173	9 385	8 173	9 385	14 749	7 058	9 385	12 233	7 650	5 183

Bibliografie

1. WERNICK, S., şi PINNER, R. „Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages" Ed. Eyrolles, 1962, p. 457.
2. CONNOR, T. J., Brevet S.U.A. 2966448, 1960.
3. MICKELSON, F. şi PETTIT, R. E. Brevet Belgia 634913, 1963.
4. JONES, E. W., WRIGHT, J. V. şi DUNLAP, W. N. Brevet Belgia 635931, 1963.
5. HEROTSON, E. H. Brevet S.U.A. 1627900, 1927.
6. ALTMANNSBERGER, K. Chem. Ztg., 55, 1931, p. 709; 56, p. 274.
7. ELSSNER, G. Aluminium, 17, 1935, p. 376.
8. BRAUND, K.B. si SUTTON, H. Trans. Faraday Soc., 31, 1935, p. 595.
9. LAINER, I. V., si ORLOVA, O. S. Legkie metallg., 5, 1936, p. 22.
10. KORPIUM, Y. Brevet S.U.A. 2142564, 1939.
11. PERNER, L. Brevet S.U.A. 2297241, 1942.
12. BENGSTON, H. Trans. Electrochem Soc., 88, 1945, p. 307.
13. MIKOKELSON, F. şi PETTIT, R. E. Brevet Belgia, 620133, 1962.
14. SAUBESTRE, E. B. (Entkone, DIC.), Brevet S.U.A. 3216835, 1965.
15. ENTKONE, P. Brevet Franţa 1448835, 1966.
16. ONICIU, L. şi GRUNWALD, E. „Galvanotehnica" Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică Bucureşti, 1980, p. 161, 530.
17. Van DOORNE, W. şi DIRKSE, T. P. J. Electrochem. Soc., 122, 1975, p. 14.
18. SKIV, SHARA, K. şi REED, M. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1976, p. 1971.
19. BRIGGS, A. G., HAMPSON, A. N. şi MARSHALL, A. J. Chem. Soc. Faraday, Trans. 70, 1974. p. 1978.
20. SAVELSBERG, A. şi GETT, W. Galvanotechnik, 59, 1960, p. 331.
21. GERISCKER, H. Z. Electrochem., 202 1953, p. 302.
22. ISHIGURO, T. şi SUZUKI, H. Kogyo Kagaku Zasshi, 66 1963, p. 308.
23. DAIJIRO, Y. şi ISAO, O. Nipon Kagaku Kaishi, 1979, p. 179.
24. REZAITE, V. P. şi DERES, L. H. Issled. v obl. osajdenia met. Materiali 19 Resp. konf. electrohimikov Lit. SSR. Vilnius 4 oct. 1983. p. 105.
25. LASHMORE, D. J. Electrochem. Soc., 127 1980, p. 573.
26. LIPIN, A. I. „Trudy chetyertogo Soveschaniya po Elektrokhimii", Moscow, 1956, p. 486.
27. YUZO, N. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 7984855, 1979.
28. BROWN, D. L. Galvano — Organo, 48 1979, p. 455.
29. NENIŢESCU, C. D. şi IOAN, V. „Manualul inginerului chimist" Ed. Tehnică, Bucureşti, II, 1952, p. 1 598.

Intrat în redacţie: 8.VII.1986.

recenzii

* * * Structure and Dynamics of Molecular Systems. II. **Structura şi dinamica sistemelor moleculare. II.** Ed. R. Daudel, J.-P. Korb, J.-P. Lemaistre, J. Maruani, D. Reidel Publ. Co., Olanda, 1986, 308 pag.

Volumul al II-lea al acestei publicaţii cuprinde 13 lucrări dintr-un total de 28 de lucrări selectate, primele 15 fiind publicate în volumul I, prezentate la seminariile internaţionale cu acelaşi nume ce au avut loc la Centrul de Mecanică Ondulatorie Aplicată, din cadrul Centrului Naţional de Cercetări Ştiinţifice—Paris (Franţa) în perioada octombrie 1983 — mai 1985.

Aceste lucrări prezintă o serie de noutăţi în domeniul structurii şi dinamicii sistemelor moleculare. Lucrările au fost selectate pe baza încadrării în cele patru tematici de interes, şi anume:

— conformaţiile moleculare şi transformările;

— relaxarea moleculară şi mişcarea;

— distribuţiile de sarcină, de spin, şi de moment, şi interacţiunile moleculare;

— fenomene colective în materia condensată.

Volumul I cuprinde în special lucrările care se încadrează în primele două tematici, iar volumul al II-lea, în următoarele două. Cele două volume se constituie într-un ansamblu reprezentînd contribuţii şi realizări recente în domeniul fizicii moleculare şi chimiei fizice aplicate.

Primele două lucrări ale volumului al II-lea tratează aspectele teoretice ale interacţiunilor intermoleculare, prima prezentînd originea fizică a aşa-numiţilor termeni moleculari de neschimb, a căror deducere completă a fost realizată folosind teoria perturbaţiei de ordinul II Rayleigh-Schrödinger. Lucrarea următoare are ca subiect studiul efectelor interacţiunilor dintre moleculele rigide şi înconjurarea în cristal, folosind aproximaţia teoretică a grupului izodinamic elaborată de Altmann pentru sistemele nerigide.

Următoarele două lucrări reprezintă o trecere în revistă a informaţiilor ce se pot obţine din datele de difracţie cu raze X, informaţii care se referă fie la densităţile de sarcină, fie la structurile magnetice, atît sarcina cît şi spinul electronului interacţionînd cu radiaţia electromagnetică. Structura electronică şi dinamica internă a moleculelor izolate pot fi investigate ulterior folosind razele X, sau profilele Compton ale fasciculului de electroni şi oscilaţiile neliniare induse prin pulsuri laser, aşa cum se arată în următoarele două lucrări.

În continuare, un grup de trei lucrări prezintă aspectele spectroscopice, de rezonanţă magnetică nucleară şi teoretice asupra proprietăţilor dinamice locale şi colective ale sistemelor de polimeri sub formă de soluţie, gel, topitură, sau sticlă, accentuîndu-se caracterul gradat şi modelul repetitiv.

Următorele două lucrări propun modele teoretice pentru sistemele de tranziţie de interes particular, cum ar fi structura microemulsiilor cu rapoarte diferite ale componenţilor principali.

Ultimele două lucrări prezintă aspectele experimentale şi teoretice ale unor materiale noi, ca, de exemplu: conductorii superionici (incluzînd efectul difuziunii anizotropice asupra rezonanţei magnetice nucleare) şi hidrurile metalice (prezentînd în particular stabilitatea legăturii şi comportarea superconductivă). Lucrările cuprinse în volumul recenzat se adresează specialiştilor din domeniul fizicii moleculare şi chimiei fizice aplicate, contribuind prin aspectele teoretice şi prin dovezile experimentale la elucidarea unor probleme legate de structura şi dinamica sistemelor moleculare.

D. VÎRTOSU

ADRIAN CUTCUTACHE

Utilizarea energiei în instalaţiile chimice reflectată în bilanţurile energetice

C.Z.: 66.012

Sînt prezentate cîteva principii generale pentru elaborarea bilanţurilor energetice. Prin cîteva exemple se ilustrează posibilităţile oferite de bilanţurile energetice pentru analiza utilizării energiei în instalaţiile chimice. Scopul acestei analize este stabilirea soluţiilor vizînd: reducerea consumurilor energetice, recuperarea cea mai bună a energiei secundare generate în proces şi mărirea randamentelor energetice globale.

Several general elements for the elaboration of the energy balances are presented. The possibilities offered by the energy balances for the analysis of the energy utilization in the chemical-plants are proved by several examples. This analysis is meant to establish the possibilities regarding the reduction of the energy consumptions, the best method of recovering the secondary energy produced in the process and the improvement of the overall energy yields.

Приводится несколько общих принципов для разработки энергетических балансов. На конкретных примерах иллюстрируется возможность, предоставляемая энергетическими балансами для анализа использования энергии в химическом производстве. Целью этого анализа является определение решений по: снижению энергетических расходов, лучшей рекуперации вторичной энергии, генерируемой в процессе и повышению общих энергетических выходов.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a prezentat concepţia de execuţie a bilanţurilor energetice pentru instalaţiile chimice prin simularea funcţionării acestora în regim staţionar şi în condiţiile de lucru dorite. A fost subliniat faptul că datorită interconexiunii pronunţate între transformările energetice şi procesul tehnologic, a diversităţii formelor de energie vehiculate, consumate şi generate în instalaţie, este necesar ca bilanţurile energetice să fie calculate prin modelarea proceselor fizico-chimice care se desfăşoară în fiecare utilaj, avîndu-se în vedere interconexiunea reală dintre utilaje prin fluxuri de materiale, energie şi informaţii. Complexitatea acestui mod de tratare a problemei bilanţurilor energetice este motivul pentru care, ca instrument de lucru, se foloseşte un sistem de programe pentru simularea funcţionării instalaţiilor cu ajutorul calculatoarelor electronice.

Ca rezultat al execuţiei în acest mod a mai multor bilanţuri energetice[1,2], s-a constatat că acestea pot fi utilizate eficient la analiza energetică a instalaţiilor chimice, dacă se au în vedere cîteva principii generale şi anume:

— la execuţia bilanţurilor, se va ţine seama că în cazurile cele mai frecvente instalaţiile chimice şi în special cele energointensive funcţionează în regim staţionar, iar fluxurile de materiale componente reprezintă un transport continuu de fluide tehnologice şi de utilităţi;

— procesele fizico-chimice care au loc în instalaţiile chimice produc variaţii ale parametrilor (presiune şi temperatură), respectiv, ale conţinutului de căldură a fluidelor tehnologice, astfel încît aceste fluide au un rol de purtători ai energiei termice;

— deoarece fluxurile de materiale sînt formate din amestecuri de componenţi chimici, iar, în cursul procesului, ele suferă modificări de presiune, temperatură, compoziţie şi stare de agregare se impune o evaluare atentă a proprietăţilor termodinamice la nivelul fiecărui utilaj, de aceasta depinzînd veridicitatea bilanţurilor energetice. Astfel, o eroare de circa 3% la calculul entalpiei fluxurilor a produs o modificare de circa 3—4 Gcal/h a sarcinilor termice în unele utilaje şi, corespunzător, o variaţie cu circa 12 t/h a consumului de abur [3]. În particular, lipsa datelor experimentale pentru entropia unora dintre componenţii chimici şi, ca urmare, imprecizia calculului acesteia constituie principala cauză pentru care, în majoritatea cazurilor, nu se execută şi un bilanţ exergetic;

— în bilanţul energetic, pe lîngă celelalte forme de energie consumate şi evacuate din instalaţie, pentru „închiderea" bilanţului, este necesară evidenţierea energiei termice produsă şi/sau consumată în reacţiile

[1] Se face referire la un număr de 36 bilanţuri energetice de proiect şi reale pentru 30 de procese tehnologice diferite.

[2] Bilanţurile energetice au fost executate la MICh, Centrul de Calcul-Bucureşti, utilizînd sistemul de programe SIPT, care permite simularea funcţionării în regim staţionar a instalaţiilor chimice.

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE, Ministerul Industriei Chimice, Centrul de Calcul — Bucureşti.

chimice ca intrări, respectiv ieşiri de energie în raport cu instalaţia. Din acelaşi motiv, la intrare şi ieşire din instalaţie, este necesară includerea obligatorie şi a căldurii fizice conţinută de materiile prime (inclusiv combustibili) şi de produse;

— bilanţul energetic trebuie să indice toate formele de energie utilă generată în instalaţie, chiar dacă sînt consumate intern (de exemplu energia mecanică de antrenare prin turbine a utilajelor), aceasta servind la stabilirea soluţiilor şi a gradului de recuperare a energiei secundare;

— în bilanţul energetic, întreaga energie consumată sub diverse forme, conform principiului conservării energiei, se va regăsi total la ieşirea din instalaţie, în formele corespunzătoare; această condiţie reprezintă şi un criteriu de apreciere a corectitudinii calculelor;

— în scopul evaluării randamentului energetic global al instalaţiei şi a soluţiilor de ameliorare ale acestuia bilanţul energetic, trebuie să precizeze energia evacuată din instalaţie care se poate recupera şi care este nerecuperabilă;

— toate formele de energie, în cadrul bilanţului, trebuie exprimate unitar în unităţi de energie termică (Gcal);

— în cazul particular al fluxurilor de materiale prin energia acestora (exprimată în kcal/kmol), se înţelege diferenţa dintre entalpia fluxului la parametrii de lucru şi entalpia aceluiaşi flux la parametrii de referinţă (presiunea şi temperatura mediului). S-a adoptat această definire a energiei fluxurilor deoarece reflectă obiectiv cantitatea de energie investită în fluidul respectiv, nu ridică probleme deosebite în privinţa calculului proprietăţilor fizice (entalpia), face posibilă exprimarea bilanţului sub formă de energie primară, în tone combustibil, convenţional, şi facilitează analiza tehnico-economică. Se poate observa că acest mod de calcul al energiei fluxurilor de materiale poate duce la valori negative cînd entalpia la parametrii de lucru este inferioară entalpiei la parametrii de referinţă.

Din punct de vedere fizic, un flux de intrare cu energie negativă (sau rece în raport cu mediul) va apare în bilanţul energetic la ieşiri, deoarece, pentru a fi adus la parametrii de referinţă, va absoarbe energie din instalaţie. În mod asemănător, un flux de ieşire cu energie negativă a cedat o parte din energia sa instalaţiei, prin răcire de la parametrii de referinţă la parametrii de lucru, adică în bilanţ va fi inclus la intrări.

Elaborat pe baza acestor principii, bilanţul energetic devine un instrument util pentru analiza instalaţiilor chimice, fie în faza de proiectare, fie în condiţii reale de funcţionare, deoarece pune în evidenţă transformările energetice, modul de repartiţie a energiei în instalaţie, legătura cu sursele externe, energia evacuată inclusiv disipările de energie, energia secundară produsă intern şi gradul de valorificare a acesteia.

În continuare se tratează cîteva aspecte generale, concrete, privind utilizarea energiei în instalaţiile chimice, rezultate din analiza bilanţurilor energetice a mai multor instalaţii avînd fiecare consumuri totale de peste 45 Gcal/h.

În scopul unei mai bune ilustrări a ideilor, în tabelele 1 şi 2 se prezintă repartiţia în diferite forme a energiei consumate şi evacuate din instalaţiile respective, prin exprimare în procente faţă de energia totală consumată, egală cu energia totală evacuată din fiecare instalaţie [1].

Analiza tabelului 1 confirmă faptul că pentru reducerea consumurilor de energie ale instalaţiilor energointensive (ca amoniacul, ureea stripping, alcooli oxo) s-a adoptat soluţia ca, pe seama energiei reacţiilor exoterme, să se producă intern energie mecanică, de către turbine cu abur, pentru antrenarea unor utilaje (compresoare, pompe).

Se constată însă, din tabelul 2, că la unele din aceste instalaţii (amoniac şi alcooli oxo) disipările de căldură au valori relativ ridicate 10—17% printre cauze numărîndu-se şi randamentele mai slabe ale turbinelor cu abur folosite.

În consecinţă, este recomandabil să se considere funcţionarea instalaţiei chimice în ansamblu cu CET

[1] Datele sînt extrase din bilanţurile energetice de proiect, în care s-au avut în vedere schemele tehnologice şi condiţiile de funcţionare specificate în proiecte.

Tabelul 1

REPARTIŢIA PROCENTUALĂ A ENERGIEI CONSUMATE EXPRIMATĂ ÎN UNITĂŢI CALORICE

Nr. crt.	Instalaţia / Fluidul sau energia	Epiclorhidrină	Amoniac	Uree, convenţional	D.A.V.	Uree, stripping	Alcooli oxo (gaz de sinteză)	Hidroxid de sodiu		Acid sulfuric
								electroliză	evaporare	
1	Abur	32,7	—	46,0	8,5	35,8	—	19,5	82,3	—
2	Apă de răcire şi condensat	42,3	4,2	31,5	—	15,5	14,2	—	0,3	15,9
3	Solă	—	—	—	—	—	—	12,6	1,5	—
4	Aer	—	—	—	—	5,1	—	—	—	—
5	Apă caldă	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6
6	(M-P)	17,6	3,8	—	6,4	—	—	—	14,0	—
7	Energie electrică	1,1	—	5,7	0,8	0,4	7,6	67,9	1,9	7,2
8	Energia termică a reacţiilor exoterme inclusiv arderea combustibililor	6,3	83,4	16,8	84,3	39,1	74,9	—	—	76,9
9	Energie mecanică produsă intern	—	8,6	—	—	4,1	3,3	—	—	—

Obs: — (M-P) — Energia materiilor prime minus energia produselor. Valorile negative au fost incluse, cu semn schimbat, în tabelul 2 la rubrica (P-M).
— În bilanţ nu s-au luat în considerare energiile consumate de serviciile auxiliare şi iluminat.

(centrala electrică de termoficare) sau CTE (centrala termoelectrică), care deservește platforma industrială, pentru a stabili soluția optimă privind modurile de antrenare a utilajelor — prin turbine proprii sau cu motoare electrice în acest ultim caz urmînd ca instalația să devină producătoare de abur.

De altfel, studiul interconexiunii dintre sursa de energie și instalație este util și pentru proiectarea optimală a unora dintre utilajele instalației care sînt consumatoare de energie termică provenită de la sursa respectivă [2].

O altă concluzie care rezultă din tabelele 1 și 2 este aceea că materiile prime și produsele intervin în bilanțul energetic prin cantități semnificative de energie termică (diferența dintre energiile acestora este de $4 \div 23{,}7\%$ în cazurile analizate).

Procesele chimice, pentru a se desfășura, produc o degradare a energiei consumate care se regăsește total la ieșire, dar avînd, de obicei, o capacitate redusă de prestare a lucrului mecanic.

În raport cu posibilitățile de folosire ulterioară, energia evacuată din instalații (tabelul 2) a fost împărțită în două categorii, și anume: recuperabilă (notată cu *R*) și nerecuperabilă (*NR*).

Cunoașterea formelor și ponderii energiei din aceste două categorii facilitează stabilirea direcțiilor care trebuie urmate pentru îmbunătățirea proceselor tehnologice sub aspect energetic.

În legătură cu aceasta, se poate remarca, la toate instalațiile, cantitatea mare de energie termică evacuată în mediu prin apele de răcire și/sau alt agent de răcire. Fiindcă această energie reprezintă, în cazurile considerate, 23—93% din totalul consumului, se impune o analiză tehnico-economică pentru evaluarea eficienței unor recuperări și găsirea soluțiilor tehnice corespunzătoare. De exemplu, din bilanțul energetic executat pentru o instalație de separare a fracțiunii butenă-butadienă, a rezultat că prin funcționarea coloanelor la reflux minim se reduce debitul de apă de răcire de la 866,5 t/h la 680,1 t/h, iar prin prepararea de apă caldă (70°C) și apă fierbinte (110°C), pe seama utilizării parțiale a căldurii transferate în condensatoarele coloanelor, se recuperează 2,91 Gcal/h. Ca urmare, randamentul energetic global crește de la 36,5 la 58,1%. Desigur, aceste soluții trebuie gîndite luînd în considerare cheltuielile implicate de împărțirea în două trepte de răcire a condensatoarelor de la vîrful coloanelor.

De asemenea, energia gazelor de ardere care reprezintă 11—20% poate constitui un obiect de studiu, în vederea unei recuperări mai pronunțate.

Cantitatea de energie corespunzînd disipărilor în mediu datorate, în principal, funcționării cu randamente mici a unor utilaje, căderilor de presiune, pierderilor prin neetanșeități și izolații termice etc. este de ordinul a $1 \div 9$ procente, cu unele excepții, anterior discutate.

Energia recuperabilă, în cele mai frecvente cazuri, este mică, ameliorări constatîndu-se la instalații energointensive unde au fost adoptate soluții de utilizare a energiei secundare pentru producere de energie mecanică și abur.

Tabelul 2

REPARTIȚIA PROCENTUALĂ A ENERGIEI EVACUATE EXPRIMATĂ ÎN UNITĂȚI CALORICE

Nr. crt.	Instalația / Fluidul sau energia	Epiclorhidrina		Amoniac		Uree, convențional		D.A.V.		Uree, stripping		Alcooli oxo, (gaz de sinteză)		Hidroxid de sodiu electroliză		Hidroxid de sodiu evaporare		Acid sulfuric	
		R	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*	*R*	*NR*
1	Apă de răcire	—	93,0	—	41,7	—	70,6	—	69,9	—	51,5	—	35,9	—	12,7	—	53,1	—	49,7
2	Gaze de ardere	—	0,3	—	12,8	—	—	—	19,9	—	—	—	11,7	—	—	—	—	—	—
3	Disipări în mediu	—	1,0	—	10,0	—	8,8	—	9,7	—	1,3	—	17,0	—	1,8	—	7,3	—	3,0
4	Aer	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	8,9	0,3	—	—	—	—	—	—	9,2
5	Condensat	5,7	—	—	0,4	8,5	—	—	—	—	2,4	—	—	2,4	—	37,5	—	—	—
6	Abur	—	—	12,9	1,9	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	37,1	—
7	Apă demineralizată	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Soluri	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,3	—	2,1	—	—
9	(P—M)	—	—	—	—	9,6	—	—	—	8,5	—	23,7	—	9,3	—	—	—	2,8	—
10	Energia termică a reacțiilor endoterme	—	—	11,0	—	—	—	—	—	23,1	—	7,6	—	48,5	—	—	—	—	—
11	Energie mecanică, alte forme de energie utilă produse intern	—	—	9,0	—	2,5	—	0,4	—	4,3	—	3,3	—	—	—	—	—	—	—
	Randament energetic global	5,7		33,2		20,6		0,5		38,3		35,4		60,2		37,5		39,9	

Obs: R — Energie recuperabilă
NR — Energie nerecuperabilă
(P-M) — Energia produselor minus energia materiilor prime. Valorile negative au fost incluse, cu semn schimbat, în tabelul 1 la rubrica (M-P).

Ca urmare, randamentele energetice globale, în general, sînt de maximum 40%, iar, în unele situaţii particulare, sînt de ordinul a cîteva procente.

Bilanţurile energetice executate pentru fiecare modificare cantitativă şi calitativă a materiilor prime, pentru fiecare modificare în regimul de operare şi fluxul tehnologic, precum şi în funcţie de anotimp, completează tabloul general al comportării energetice a instalaţiilor.

În acest sens, bilanţul energetic executat pentru o parte dintr-o instalaţie de amoniac a relevat faptul că o creştere cu 0,75% a concentraţiei amoniacului în efluentul reactorului de sinteză determină o reducere cu 4,15% a consumului de energie pentru antrenări mecanice şi o creştere de 1,8% a energiei termice utile, generate prin reacţii exoterme [3].

Ca un alt exemplu, răcirea mai pronunţată a efluentului unui reactor chimic dintr-o instalaţie de butadienă duce la o reducere cu circa 10% a consumului de abur şi la o creştere a randamentului energetic cu 2,7%.

În afara avantajelor enumerate, analiza bilanţurilor energetice face posibilă determinarea regimurilor de lucru cele mai adecvate şi adoptarea unor strategii de exploatare în funcţie de factorii care influenţează negativ funcţionarea instalaţiilor, cum sînt: colmatarea unor utilaje, îmbătrînirea catalizatorilor, calitatea catalizatorilor şi a materiilor prime, reducerile de capacitate etc.

Bibliografie

1. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 33 nr. 7, 1982, p. 634.
2. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 19 nr. 7, 1968, p. 699.
3. MOROIANU, R., CUTCUTACHE, A., ISOPESCU, A., Analiza energetică a unei instalaţii din industria chimică, A XIII-a Consfătuire naţională a termoenergeticienilor, 1986.

Intrat în redacţie: 5.V.1987.

recenzii

* * * X-Ray Instrumentation for the Photon Factory: Dynamic Analyses of Microstructures in Matter. **Aparatură bazată pe razele X pentru „Fabrica de fotoni": analize dinamice ale microstructurilor din materiale.** Ed. S. Hosoya, Y. Iitaka şi H. Hashizume. KTK Scientific Publishers, Tokyo, şi D. Reidel Publ. Company, Dordrecht-Boston-Lancaster, 1986, 357 pag.

La sfîrşitul deceniului trecut, în Japonia se afla în construcţie o sursă de radiaţie sincrotronică de anvergură, care ceva mai tîrziu a intrat în funcţiune şi a fost pusă la dispoziţia cercetătorilor din întreaga ţară. Această sursă a fost denumită „fabrică de fotoni". În scopul de a utiliza cît mai eficient această „fabrică" destinată cercetării, după intrarea ei în funcţiune, prof. S. Hosoya de la Universitatea din Tokyo a organizat un program de cercetare pentru cristalografii japonezi, desfăşurat pe mai mulţi ani, dedicat proiectării şi construirii unor aparate speciale pentru elucidarea structurii materialelor cu ajutorul radiaţiei sincrotronice. La program au participat aproximativ o sută de cristalografi şi alţi specialişti în difracţia neutronilor, microscopie electronică etc. Tehnicile şi aparatele dezvoltate în cadrul acestui program au contribuit mult la utilizarea fructuoasă a unei instalaţii atît de costisitoare cum este această „fabrică de fotoni".

Cartea recenzată reprezintă o serie de contribuţii aduse în cadrul programului, referitoare la tehnici şi instrumente. Ea este organizată în 4 secţiuni: optica razelor X, detectori de fotoni, difractometre şi, în sfîrşit, instrumente cu utilizări speciale. În total, sînt prezentate peste 30 de astfel de contribuţii.

În prima secţiune se propun, de exemplu, o serie de dispozitive inedite ca: lentile şi reţele lamelare de difracţie (de SiO_2) pentru razele X, oglinzi multistrat, monocromatoare cu cristal încovoiat, polarizori şi analizori sau modulatori cu cristale de $LiNnO_3$. Se propun, de asemenea, în altă secţiune, diverse sisteme de detecţie a razelor X — contori şi camere proporţionale, detectori multicanal cu solide (Si de tip *p* dopat cu Li, GaP, LiF etc.), o reţea de fotodiode cu autobaleiere, detectori cu scientilatori plastici, camere video de înaltă rezoluţie pentru topografie „pe viu", sisteme digitale pentru colectarea rapidă a datelor, detectori de neutroni pe bază de scintilatori de sticlă cu ^6Li etc.

În secţiunea consacrată difractometrelor, se propun, de exemplu, cîteva aparate de topografie cu raze X (cu care suprafeţele cristaline pot fi urmărite în variate condiţii de vid, cîmp electric sau magnetic, temperatură), o cameră pentru cristalografia macromoleculelor, un goniometru pentru studierea structurii topiturilor, un difractometru apt să pună în evidenţă schimbările de fază rapide (de exemplu în CCl_4 sau benzen), un difractometru pentru gaze şi altele. Secţiunea de instrumente speciale include o diversitate de aparate şi dispozitive cu multiple utilizări, de la mecanisme de rotire a probelor cu precizie de nanoradian sau criopompe utilizabile în analiza suprafetelor sub vid ultraînalt, pînă la difractometre care operează la temperaturi foarte scăzute (1 K) sau foarte înalte (peste 2000 K) sau aparate pentru studierea deformărilor prin observaţii topografice în timp real, controlate de calculator.

Toate lucrările sînt însoţite de detalii principiale de construcţie şi de aplicare, care le pot face foarte utile specialiştilor din acest domeniu.

A. BUTUCELEA

ION DUMITRACHE
RADU GIURCĂ
FLORIN MUNTEANU
GHEORGHE MUSCĂ
MIHAI DAN CARAMIHAI
ANA AURELIA CHIRVASE
EUGEN MARICA
FLORICA MACOVEI
CONSTANTINA JINGA

Conducerea on-line a proceselor de biosinteză

II. Conducerea numerică directă cu microcalculatorul de proces ECAROM-881

C.Z.: 681.3:577.1

Se expune conducerea numerică directă a bioproceselor pe calculatorul ECAROM-881, în sistem de bucle reglate independent pentru fiecare mărime de proces. Se dezvoltă structura hardware adoptată şi a pachetelor de programe introduse în memoria calculatorului, în vederea realizării aplicaţiei. Sînt puse în evidenţă versatilitatea, posibilităţile de completare ulterioară şi capacitatea de încadrare într-un sistem ierarhizat pînă la nivel supervizor a structurii de conducere prezentate.

The second part of this series is devoted to the direct numerical control of the biosynthesis processes using the ECAROM-881 computer, each main bioprocess parameter being independently controlled. The hardware and software, specially designed and built for this new application, are presented. The versatility of the structure, the possibility of adding new software for controlling other parameters and the capacity to develop a complete, hierarchical computer control system are pointed out.

Во второй части настоящей серии работ излагается прямое численное управление биопроцессами на калькуляторе ЭКАРОМ-881, в системе независимо регулируемых для каждого параметра процесса петлей. Разрабатываются принятая структура hardware и структура программ, введенных в память калькулятора. Подчеркиваются многосторонность, возможность последующего дополнения и способность включения в систему, иерархизированную до высшего уровня структуры управления.

Realizarea achiziţei de date şi identificarea proceselor de biosinteză pe calculatorul SPOT-80 [1] au condus la elaborarea unor referinţe în vederea optimizării staţionare a bioproceselor şi la stabilirea unor tipuri de comenzi pentru conducerea numerică directă a acestora.

În etapa următoare, a fost necesar să se configureze pe un alt calculator românesc, ECAROM-881, buclele de reglare a principalelor mărimi caracteristice desfăşurării bioproceselor în reactor perfect agitat (temperatură, agitare, presiune, *p*H), în vederea conducerii numerice, concomitent cu urmărirea evoluţiei acestor parametri. La acest nivel, calculatorul asigură funcţionarea independentă a buclelor de reglare convenţională a fiecărei mărimi, conform unor regimuri stricte, prestabilite şi în concordanţă cu evoluţia în timp a procesului de biosinteză. La realizarea acestei aplicaţii pe echipamentul ECAROM-881 s-a avut în vedere obţinerea unui sistem de conducere versatil, cu posibilităţi de extindere şi de completare în cadrul unei structuri ierarhizate cu un minicalculator pentru adoptarea la nivel supervizor a unei strategii de conducere adaptativ-optimală [2—4].

Prof. dr. ing. ION DUMITRACHE, conf. ing. FLORIN MUNTEANU şi ing. GHEORGHE MUSCĂ, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Automatică.
Dr. biolog. RADU GIURCĂ, ing. MIHAI DAN CARAMIHAI, ing. ANA AURELIA CHIRVASE, biofiz. EUGEN MARICA, dr. biolog. FLORICA MACOVEI şi biolog CONSTANTINA JINGA, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

În cele ce urmează se prezintă structura sistemului de conducere destinat asigurării evoluţiei optime a proceselor de biosinteză.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

a. Varianta adoptată pentru conducerea numerică pe calculatorul ECAROM-881

Problema de bază în cadrul acestei aplicaţii a fost implementarea pe calculatorul ECAROM-881, ales datorită structurii sale modulare, a algoritmilor necesari reglării numerice a temperaturii, presiunii, *p*H-ului şi turaţiei, avîndu-se în vedere extinderea configuraţiei prin introducerea buclelor de reglare a concentraţiei oxigenului dizolvat şi, eventual, a raportului dintre concentraţia oxigenului consumat în bioproces şi cea a bioxidului de carbon eliminat.

În această etapă de concepere şi realizare a unui sistem de conducere numerică a bioproceselor s-a luat în consideraţie [5, 6] ipoteza simplificatoare, conform căreia interdependenţele dintre mărimile reglate se pot neglija, în consecinţă fiecare dintre parametrii aleşi este controlat în cadrul unei bucle de reglare independente, urmînd ca, într-o etapă ulterioară, să se ţină cont de interacţiunile evidente dintre mărimile din proces şi, respectiv, să se ia în consideraţie strategii multivariabile de reglare.

Algoritmii numerici pentru cele patru bucle menţionate s-au obţinut prin discretizarea algoritmilor continuu utilizaţi în cadrul reglării convenţionale [1]. În baza de date a sistemului de conducere, în faza de configurare s-au introdus referinţele ce definesc regimul de funcţionare a bioreactorului pentru procesul de biosinteză luat în consideraţie (T_0, p_0, n_0, pH_0). Prin conceperea unei funcţii adecvate de configurare se pot modifica aceste referinţe atît în funcţie de necesităţile de evoluţie a culturii de microorganisme, cît şi de caracteristicile fiecărui proces de biosinteză.

Particularităţile biosistemului, cît şi, implicit, cele ale elementelor de execuţie au impus alegerea unor algoritmi tripoziţionali pentru reglarea temperaturii şi a *p*H-ului şi a unui algoritm de tip PI/PID cu ieşirea în impulsuri modulate în amplitudine, pentru reglarea presiunii. Pentru reglarea turaţiei, funcţionarea variatorului de turaţie conectat cu motorul agitării este corelată cu referinţa prescrisă, variabilă atît în timp, în cadrul unui bioproces, cît şi în funcţie de necesităţile caracteristice diferitelor medii de biosinteză.

În figura 1 se prezintă structura generală de conducere numerică a bioproceselor adoptată în prezenta aplicaţie (fig. 1)

b. Configuraţia de conducere de proces cu ECAROM 881 (realizarea suportului fizic-hardware)

Calculatorul ECAROM-881 este un echipament de concepţie modulară cu o mare flexibilitate în configurare. În cadrul aplicaţiei s-au utilizat următoarele module funcţionale: unitate centrală cu microprocesor 80—80, pentru asigurarea funcţionării automate a sistemului; modul pentru cuplarea echipamentului cu dispozitive periferice seriale; modulul întreruperilor programabile, care asigură generarea semnalelor pentru modulele de proces; module de intrări numerice şi, respectiv, de ieşiri numerice; convertoare CAN şi CNA; multiplexor; memorie pentru înregistrarea datelor.

Implementarea programelor de aplicaţie sub controlul unui EXECUTIV DE TIMP REAL, conceput pentru structuri cu microprocesoare de 8 biţi, a necesitat respectarea unei anumite filozofii hardware [5], bazată, în primul rînd, pe lucrul în întreruperi. În figura 2 se prezintă structura de principiu a sistemului de reglare numerică realizată cu ajutorul calculatorului de proces ECAROM-881.

Sistemul de conducere are în componenţa sa, ca şi în cazul aplicaţiei precedente [1], consola operatorului (COP), pentru comunicare cu procesul, prin intermediul căreia sînt vizualizate variabilele măsurate din proces, mărimile configurate, alarme etc., imprimanta de tip SCAMP, prin intermediul căreia se tipăresc evoluţiile în timp ale variabilelor controlate, protocoale de evoluţie. Cele două echipamente sînt conectate la ECAROM-881 prin interfeţe corespunzătoare.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Obţinerea pachetelor de programe (software)

Faţă de aplicaţia dezvoltată pe echipamentul SPOT-80, au fost introduse programe de aplicaţii specifice reglării numerice în timp real, incluzînd funcţiile de configurare, de elaborare a comenzilor şi de transmitere a acestora spre elementele de execuţie. Întregul sistem de programe este organizat pe taskuri fiind adaptat modului de lucru în întreruperi.

Schema descompunerii şi a organizării pe taskuri a programului, conform figurii 3, indică faptul că aplicaţia este alcătuită din 14 taskuri distincte, care coope-

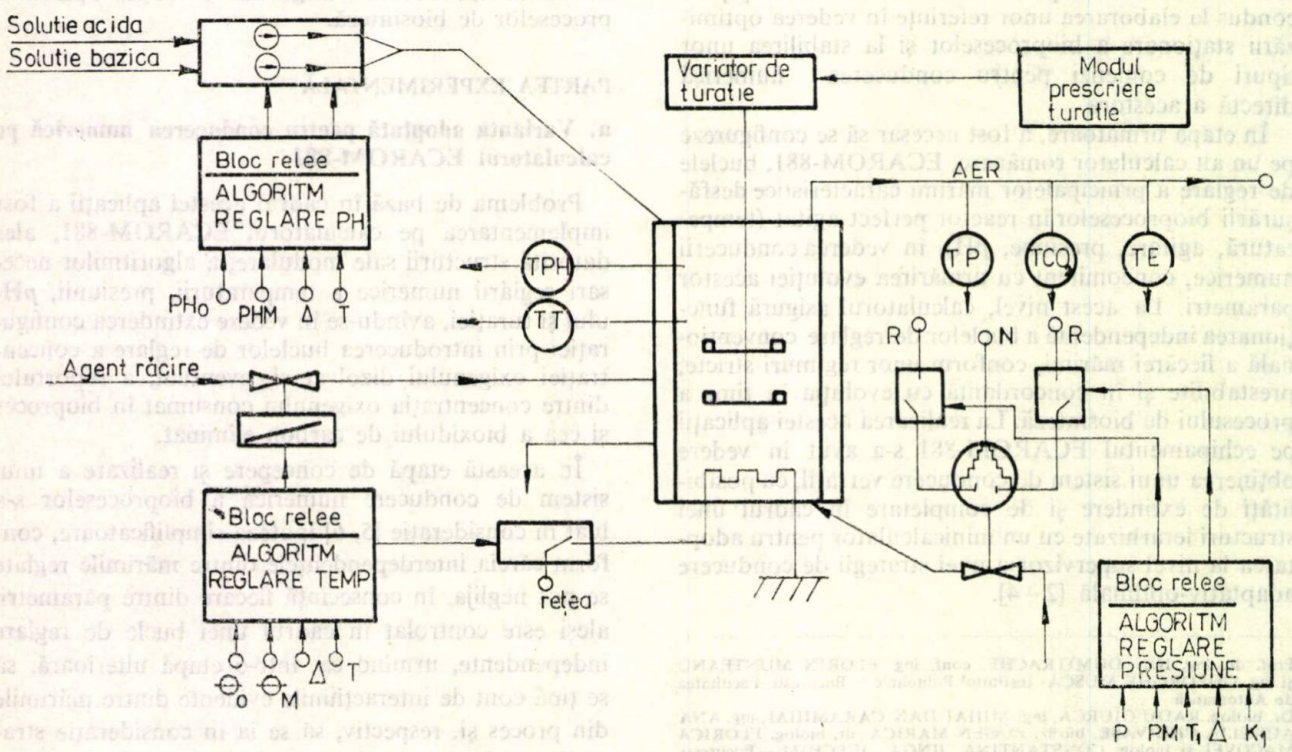


Fig. 1. Structura generală de conducere numerică a bioproceselor.

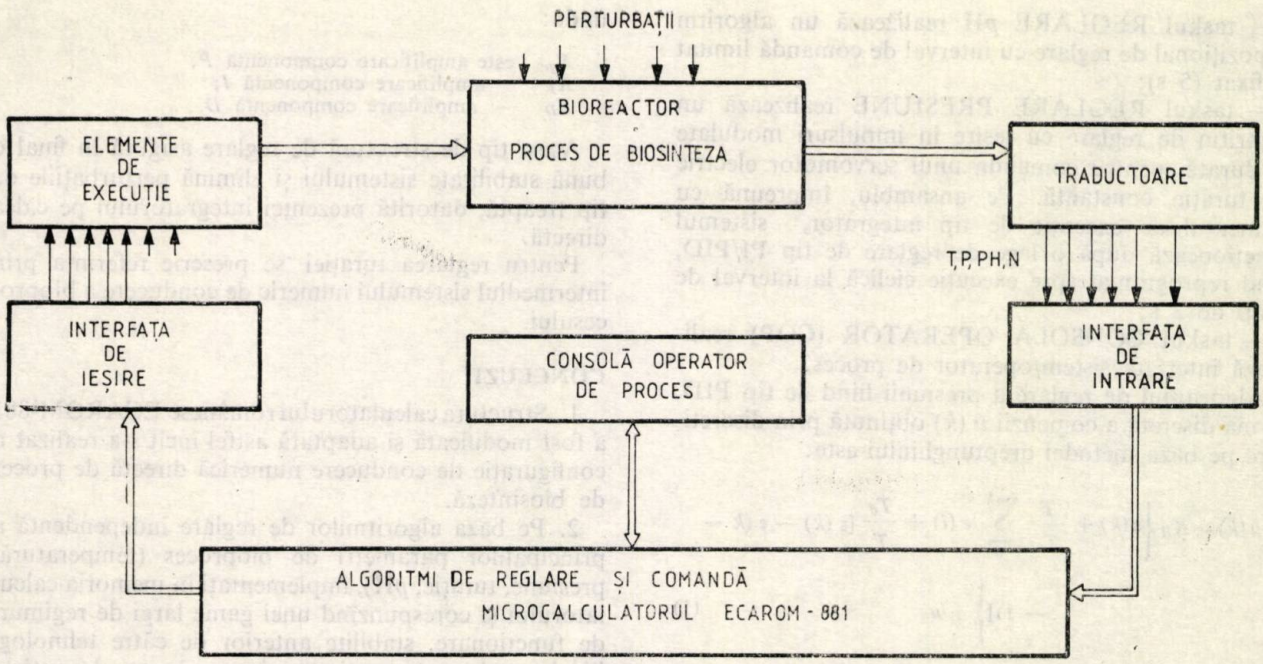


Fig. 2. Schema de principiu a sistemului de reglare numerică cu calculatorul ECAROM-881.

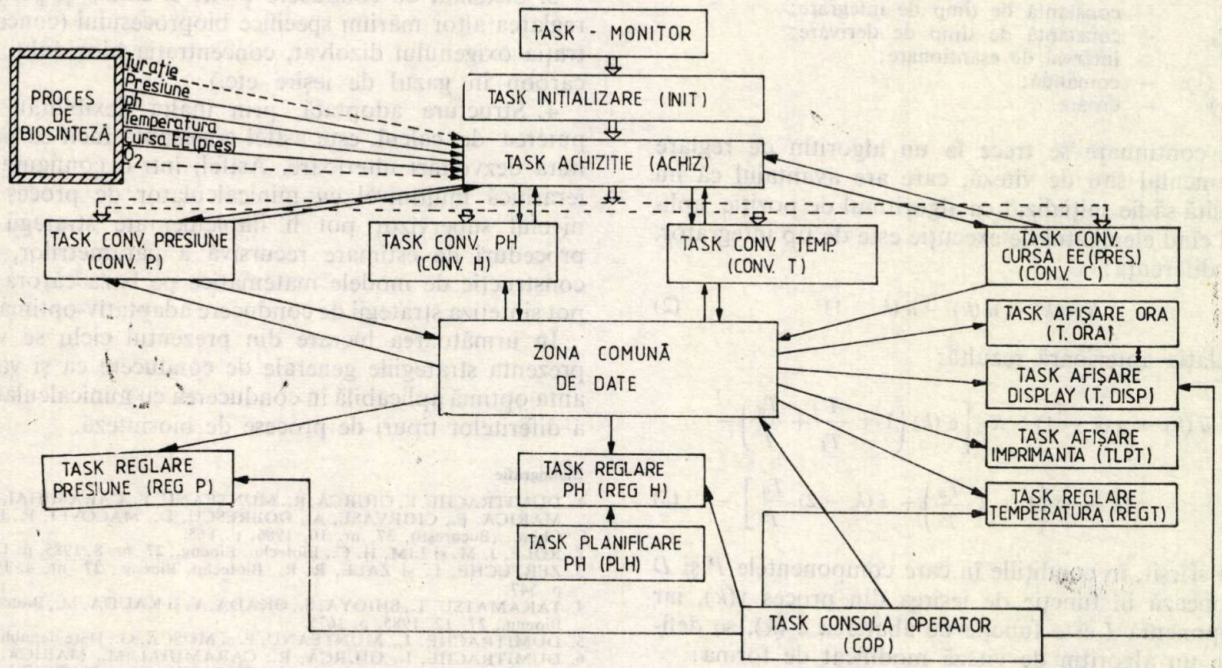


Fig. 3. Schema organizării programelor introduse în memoria microcalculatorului de proces ECAROM-881.

reză fie transmițîndu-se date prin intermediul unei ZONE COMUNE DE DATE pe principiul excluderii mutuale, fie sincronizîndu-se în execuția lor prin intermediul unor variabile de tip eveniment (flaguri).

Taskurile componente ale aplicației realizează:

— taskul INITIALIZARE afișează pe display schema sinoptică globală a parametrilor considerați, pregătește și inițializează zonele de date, instalează și activează celelalte taskuri;

— taskul ACHIZIȚIE DATE primește datele din proces la interval de 1 s prin intermediul CAN și este sincronizat cu taskurile de conversie;

— taskurile CONVERSIE PRESIUNE, CONVERSIE *p*H, CONVERSIE TEMPERATURĂ, CONVERSIE CURSĂ ELEMENT DE EXECUȚIE realizează conversia datelor achiziționate în unități inginerești, compară aceste valori cu valorile prescrise, semnalînd depășirea limitelor;

— taskul AFIȘARE DATA și ORA CURENTĂ;

— taskurile AFIȘARE DISPLAY și AFIȘARE IMPRIMANTĂ;

— taskul REGLARE TEMPERATURĂ realizează un algoritm tripozițional de reglare a acestui parametru, fiind reprogramat spre execuție ciclică la interval de timp de 30 s;

— taskul PLANIFICARE BUCLĂ *p*H planifică spre execuție taskul REGLARE *p*H prin intermediul unui flag de sincronizare la 20 s;

— taskul REGLARE *p*H realizează un algoritm tripoziţional de reglare cu interval de comandă limitat şi fixat (5 s);

— taskul REGLARE PRESIUNE realizează un algoritm de reglare cu ieşire în impulsuri modulate în durată, pentru comanda unui servomotor electric cu turaţie constantă. Pe ansamblu, împreună cu elementul de execuţie de tip integrator, sistemul funcţionează după o lege de reglare de tip PI/PID, fiind reprogramat spre execuţie ciclică la interval de timp de 2 s;

— taskul CONSOLA OPERATOR (COP) realizează interfaţa sistem/operator de proces.

Algoritmul de reglare a presiunii fiind de tip PID, forma discretă a comenzii $u(k)$ obţinută prin discretizare pe baza metodei dreptunghiului este:

$$u(k) = K_R \left\{ \varepsilon(k) + \frac{T}{T_i} \sum_{0}^{i=k} \varepsilon(i) + \frac{T_d}{T} [\varepsilon(k) - \varepsilon(k-1)] \right\} + u_0 \quad (1)$$

unde:

K_R este factor de amplificare;
T_i — constantă de timp de integrare;
T_d — constantă de timp de derivare;
T — interval de eşantionare;
$u(\cdot)$ — comandă;
$(\cdot)$ — eroare.

În continuare se trece la un algoritm de reglare incremental sau de viteză, care are avantajul că nu necesită să fie iniţializat ca algoritmul de poziţie, aplicabil cînd elementul de execuţie este de tip integrator. Din diferenţa:

$$\Delta u(k) = u(k) - u(k-1) \quad (2)$$

şi relaţia anterioară rezultă:

$$u(k) = u(k-1) + K_R \left[\varepsilon(k) \left(1 + \frac{T}{T_i} + \frac{T_d}{T}\right) - \varepsilon(k-1) \left(1 + 2\frac{T_d}{T}\right) + \varepsilon(k-2)\frac{T_d}{T} \right] \quad (3)$$

În sfîrşit, în condiţiile în care componentele P şi D acţionează în funcţie de ieşirea din proces $y(k)$, iar componenta I este funcţie de abaterea $\varepsilon(k)$, se defineşte un algoritm de viteză modificat de forma:

$$\Delta u(k) = K_I \varepsilon(k) + K_p [y(k-1) - y(k)] + K_D [2y(k-1) - y(k-2) - y(k)] \quad (4)$$

unde:

K_p este amplificare componentă P;
K_I — amplificare componentă I;
K_D — amplificare componentă D.

Acest tip de structură de reglare asigură în final o bună stabilitate sistemului şi elimină perturbaţiile de tip treaptă, datorită prezenţei integratorului pe calea directă.

Pentru reglarea turaţiei se prescrie referinţa prin intermediul sistemului numeric de conducere a bioprocesului.

CONCLUZII

1. Structura calculatorului românesc ECAROM-881 a fost modificată şi adaptată astfel încît s-a realizat o configuraţie de conducere numerică directă de proces de biosinteză.

2. Pe baza algoritmilor de reglare independentă a principalilor parametri de bioproces (temperatură, presiune, turaţie, *p*H), implementaţi în memoria calculatorului şi corespunzînd unei game largi de regimuri de funcţionare, stabilite anterior de către tehnolog, biosistemele sînt menţinute riguros în zonele optime de evoluţie.

3. Sistemul de conducere poate fi extins şi pentru reglarea altor mărimi specifice bioprocesului (concentraţia oxigenului dizolvat, concentraţia bioxidului de carbon în gazul de ieşire etc.).

4. Structura adoptată, prin înalta flexibilitate şi puterea de calcul, este astfel concepută încît să permită dezvoltări ulterioare. Astfel, într-o configuraţie ierarhică multinivel cu minicalculator de proces la nivelul supervizor pot fi implementate strategii şi proceduri de estimare recursivă a parametrilor, de construcţie de modele matematice pe baza cărora se pot sintetiza strategii de conducere adaptativ-optimală.

În următoarea lucrare din prezentul ciclu se vor prezenta strategiile generale de conducere ca şi varianta optimă aplicabilă în conducerea cu minicalculator a diferitelor tipuri de procese de biosinteză.

Bibliografie

1. DUMITRACHE, I., GIURCĂ, R., MUNTEANU, F., CARAMIHAI, M., MARICA, E., CHIRVASE, A., DOBRESCU, D., MACOVEI, F., Rev. Chim., (Bucureşti), 37, nr. 10, 1986, p. 865.
2. ROLF, J. M. şi LIM, H. C., Biotechn. Bioeng., 27 nr. 8, 1985, p. 1236.
3. ZERTUCHE, L. şi ZALL, R. R., Biotechn. Bioeng., 27 nr. 4, 1985, p. 547.
4. TAKAMATSU, T., SHIOYA, S., OKADA, Y. şi KAUDA, M., Biotechn. Bioeng., 27 12, 1985, p. 1675.
5. DUMITRACHE, I., MUNTEANU, F. şi MUSCĂ, G., Date nepublicate
6. DUMITRACHE, I., GIURCĂ, R., CARAMIHAI, M., MARICA, E., CHIRVASE, A., MUSCĂ, G., MUNTEANU, F. şi MACOVEI, F., Simpozion ICECHIM, Bucureşti, ian. 1986.

Intrat în redacţie: 17.IV.1987.

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare

V. Simularea separării amestecurilor neideale

C.Z.: 66.048.37

Se prezintă generalizarea pentru amestecuri neideale a modelului original de simulare dinamică a proceselor de rectificare, ce nu necesită calcule iterative pentru stabilirea concordanței compoziție—temperatură—presiune. Ca aplicație, se simulează intrarea în regim staționar a fracționării unui amestec binar azeotropic pozitiv în variantele talere teoretice și talere reale, alimentate cu component ușor în exces și cu component greu în exces. Erorile relative ale valorilor temperaturilor pe talere la regim staționar obținute prin simulare dinamică sînt sub 1%.

The present study extends the application of the original model of dynamic simulation of the rectification processes (which do not need iterative computations for the composition-temperature-pressure correlation) to non-ideal mixtures. As an example, the steady state regime of the rectification of a positive binary azeotropic mixture is simulated in the following variants: theoretical and real plates, surplus of heavy component feed and surplus of light component feed. The relative errors of the temperature values obtained by dynamic simulation on the plates in steady state regime are smaller than 1%.

Описывается обобщение для неидеальных смесей оригинальной модели динамического симулирования процессов ректификации, не нуждающихся в итеративных расчетах для определения совпадения состав-температура-давление. В качестве примера симулируется вход в стационарный режим фракционирования позитивной двойной азеотропной смеси в вариантах теоретические тарелки и реальные тарелки, подача легкого компонента в избытке и тяжелого компонента в избытке. Относительные погрешности значений температуры на тарелках в стационарном режиме, полученные при динамическом симулировании менее 1%.

Într-o serie de articole [1—4], s-au expus un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare și diferite aplicații ale acestuia, considerîndu-se exclusiv cazul amestecurilor ideale. În această lucrare, se prezintă generalizarea modelului pentru simularea dinamică a separării amestecurilor neideale.

Formularea modelului generalizat

Ecuațiile de bilanț de materiale în regim nestaționar pentru fiecare taler j sînt aceleași din modelul anterior expus [1], respectiv:

— bilanțul global de materiale:

$$\frac{dN_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j \pm F_{Lj} \pm F_{Vj} \qquad j = 1 \ldots n \tag{1}$$

— bilanțurile parțiale de materiale pentru $m-1$ din cei m componenți:

$$\frac{dx_{ij}}{dt} = \frac{1}{N_j}\{L_{j-1}[(x_{ij-1} - x_{ij}) + V_{j+1}(y_{ij+1} - x_{ij}) - V_j(y_{ij} - x_{ij}) \pm F_{Lj}(x_{Fij} - x_{ij}) \pm F_{Vj}(y_{Fij} - x_{ij})]\} \qquad i = 1 \ldots m-1 \quad j = 1 \ldots n \tag{2}$$

Obținerea relației de calcul al variației temperaturii de pe fiecare taler în timp are ca punct de plecare, ca și în modelul dezvoltat anterior, condiția de fierbere a lichidului de pe talere, respectiv, egalitatea sumei presiunilor parțiale ale vaporilor cu presiunea totală corespunzătoare:

$$\sum_{i=1}^{m} \gamma_{ij} P_{ij} x_{ij} = p_j \qquad j = 1 \ldots n \tag{3}$$

Exprimînd presiunile de vapori prin intermediul relației Antoine:

$$P_{ij} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T_j + C_i}\right) \tag{4}$$

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

şi notînd cu k_{ij}^I constanta de echilibru a amestecului lichid-vapori dacă acesta ar fi ideal (corespunzător la $\gamma_{ij} = 1$), respectiv:

$$k_{ij}^I = \frac{\exp\left(A_i - \dfrac{B_i}{T_j + C_i}\right)}{p_j} \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{5}$$

relaţia (3) devine:

$$\sum_{i=1}^{m} \gamma_{ij} k_{ij}^I x_{ij} = 1 \qquad j = 1 \ldots n \tag{6}$$

Întrucît toate mărimile sînt variabile în timp, forma diferenţiată în raport cu timpul a ecuaţiei anterioare este:

$$\sum_{i=1}^{m} \left(k_{ij}^I x_{ij} \frac{d\gamma_{ij}}{dt} + \gamma_{ij} x_{ij} \frac{dk_{ij}^I}{dt} + \gamma_{ij} k_{ij}^I \frac{dx_{ij}}{dt} \right) = 0 \tag{7}$$

Ţinînd cont de exprimarea uzuală a coeficienţilor de activitate γ_{ij} în raport cu compoziţia, respectiv, în raport cu variabilele x_{ij}, se scriu derivatele $d\gamma_{ij}/dt$ ca:

$$\frac{d\gamma_{ij}}{dt} = \frac{d\gamma_{ij}}{dx_{ij}} \frac{dx_{ij}}{dt} \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{8}$$

Similar cu tratarea din lucrarea [1], se scrie:

$$\frac{dk_{ij}^I}{dt} = \frac{dk_{ij}^I}{dT_j} \frac{dT_j}{dt} \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{9}$$

şi conform relaţiei (5):

$$\frac{dk_{ij}^I}{dT_j} = \frac{k_{ij}^I B_i}{(T_j + C_i)^2} \qquad \begin{matrix} i = 1 \ldots m \\ j = 1 \ldots n \end{matrix} \tag{10}$$

Substituţia relaţiilor (8—10) în relaţia (7) şi explicarea derivatelor dT_j/dt duce la:

$$\frac{dT_j}{dt} = - \frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{m} k_{ij}^I \left(\gamma_{ij} + x_{ij} \frac{d\gamma_{ij}}{dx_{ij}} \right) \frac{dx_{ij}}{dt}}{\displaystyle\sum_{i=1}^{m} \frac{x_{ij} \gamma_{ij} k_{ij}^I B_i}{(T_j + C_i)^2}} \qquad j = 1 \ldots n \tag{11}$$

Pentru amestecuri ideale întrucît $k_{ij}^I = k_{ij}$, $\gamma_{ij} = 1$ şi $d\gamma_{ij}/dx_{ij} = 0$ rezultă ecuaţia corespunzătoare dedusă în [1], expresia anterioară fiind deci generalizarea relaţiei de calcul *neiterativ* al variaţiei temperaturii în timp. Ca şi în cazul amestecurilor ideale, integrarea corectă a ecuaţiilor (11) trebuie să aibă drept condiţii iniţiale temperaturile corespunzătoare de fierbere obţinute prin rezolvarea iterativă a ecuaţiilor (6).

Calculul derivatelor $d\gamma_{ij}/dx_{ij}$ depinde, evident, de modul de exprimare a coeficienţilor de activitate. Astfel, pentru un amestec binar ($m = 2$) şi dacă se utilizează ecuaţiile lui Van Laar [5]:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \dfrac{A_{12} x_1}{A_{21}(1 - x_1)}\right]^2} \tag{12.a}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \dfrac{A_{21} x_2}{A_{12}(1 - x_2)}\right]^2} \tag{12.b}$$

rezultă:

$$\frac{d\gamma_1}{dx_1} = - \frac{4{,}606 \gamma_1 A_{12}^2}{A_{21} \left[1 + \dfrac{A_{12} x_1}{A_{21}(1 - x_1)}\right]^3 (1 - x_1)^2} \tag{13.a}$$

$$\frac{d\gamma_2}{dx_2} = - \frac{4{,}606 \gamma_2 A_{21}^2}{A_{12} \left[1 + \dfrac{A_{21} x_2}{A_{12}(1 - x_2)}\right]^3 (1 - x_2)^2} \tag{13.b}$$

Debitele de vapori V_j şi de lichid L_j ce părăsesc talerul j se calculează în modul expus în [1] pe baza relaţiior de bilanţ termic şi, respectiv, a relaţiilor de curgere peste un deversor ale lui Francis şi Gourley. Calculul presiunii vaporilor de pe talere se efectuează pe baza ecuaţiei de cădere de presiune corespunzătoare tipului de taler, iar compoziţia vaporilor pe baza exprimării eficienţei talerului după Murphree coroborată cu relaţiile criteriale uzuale de calcul al coeficienţilor parţiali de transfer de masă, identic cu tratarea citată [1], corespunzătoare amestecurilor ideale.

Ca algoritm de calcul, se utilizează cel formulat şi expus pentru amestecurile ideale.

Aplicaţie numerică

În scopul testării modelului, s-a simulat perioada de pornire pînă la atingerea regimului staţionar pentru fracţionarea amestecului neideal alcool *n*-propilic — apă, avînd debitul de 0,0053 kmoli/s într-o coloană cu 38 de talere tip sită, avînd diametrul de 0,8 m. Alimentarea se face cu lichid la temperatura de fierbere pe talerul 20, coloana se consideră adiabatizată, fluxul net de căldură primit în blaz este de 600 000 W, presiunea în blaz fiind cea atmosferică, raportul de reflux avînd valoarea 3. Caracteristicile constructive ale talerelor sînt identice cu cele din aplicaţia expusă în [1].

Drept condiţii iniţiale, s-au considerat talerele umplute cu lichid avînd compoziţia alimentării şi temperatura de fierbere.

S-au considerat atît situaţia funcţionării cu talere teoretice (eficacitate constantă egală cu unitatea), cît şi cu talere reale (eficacitate calculată pentru fiecare taler, în conformitate cu cinetica transferului de masă).

Amestecul considerat intră în categoria celor azeotrope omogene pozitive (cu punct minim de fierbere). La presiunea atmosferică* azeotropul conţine 43,17% alcool *n*-propilic (componentul uşor volatil) şi are temperatura de fierbere de 87,72°C.

S-au considerat două variante de alimentare: alimentare cu exces de component uşor volatil ($x_{F1} = 0{,}60$) şi alimentare cu exces de component greu volatil ($x_{F1} = 0{,}15$).

În figurile 1 şi 2 sînt reprezentate variaţiile în primele 20 min de funcţionare a concentraţiei compo-

* În aplicaţia exemplificativă considerată coloana funcţionează la un regim fictiv de presiune subatmosferică.

nentului uşor pe talerele 1, 10, 20, 30 şi blaz pentru cele două variante de alimentare şi pentru cele două tipuri de talere: teoretice şi reale.

Rezultatele simulării concordă cu teoria fracţionării amestecurilor binare azeotrope omogene pozitive [6], respectiv distilatul tinde către o compoziţie apropiată azeotropului la presiunea corespunzătoare, iar rezi-

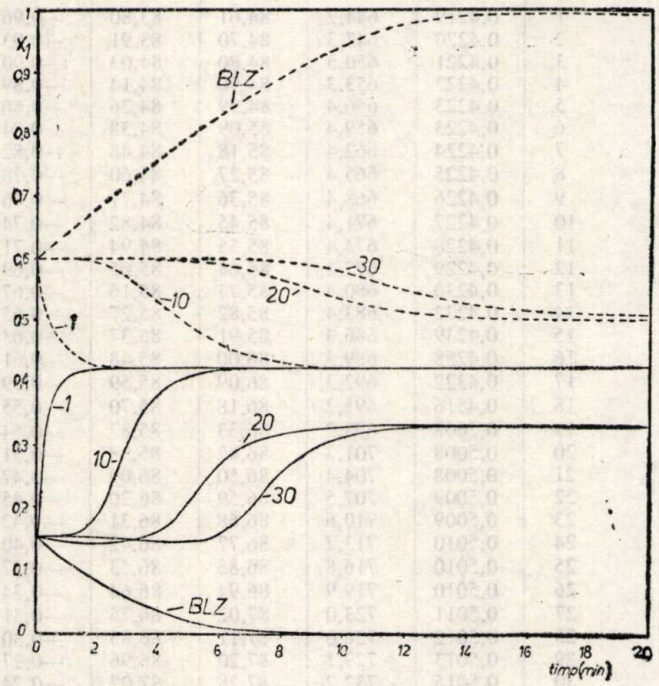


Fig. 1. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei componentului uşor pe talerele 1, 10, 20 (alimentare), 30 şi în blaz — varianta talere teoretice:
— alimentare cu exces de component greu; - - - alimentare cu exces de component uşor.

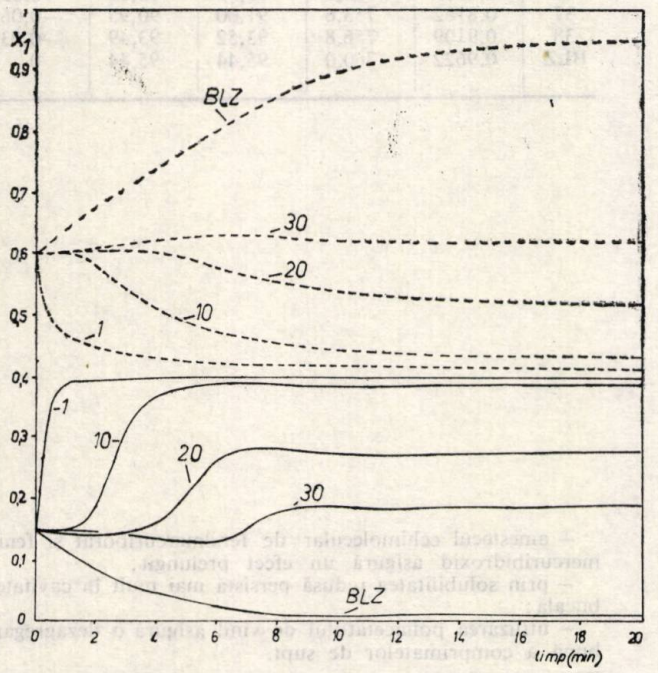


Fig. 2. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei componentului uşor pe talerele 1, 10, 20 (alimentare), 30 şi în blaz — vaianta talere reale:
— alimentare cu exces de component greu; - - - alimentare cu exces de component uşor.

duul către îmbogăţirea cu componenta în exces în alimentare.

În tabelele 1 şi 2, sînt prezentate valorile la regim staţionar pentru compoziţie, presiune şi temperatură pe fiecare taler teoretic în cazul celor două variante de alimentare.

Valorile staţionare ale temperaturilor de fierbere pe talere, obţinute prin simulare, sînt confruntate cu cele obţinute prin rezolvarea iterativă a ecuaţiei (2) reprezentînd condiţia de fierbere a lichidului. De remarcat că abaterile relative între cele două valori sînt sub 1%, confirmînd astfel corectitudinea apreciabilă a modelului.

Concluzii

Generalizarea modelului original de simulare dinamică a proceselor de rectificare pentru amestecuri neideale, lărgeşte considerabil domeniul de utilizare a acestuia. Pe lîngă furnizarea de informaţii deosebit de utile legate de dinamica procesului (durata regimului tranzitoriu, răspunsul la factori perturbatori etc.), modelul poate fi folosit cu succes şi în calcule de proiectare, avînd în vedere dificultăţile introduse

Tabelul 1

$x_{F_1} = 0{,}15$

Nr. taler j	x_{ij}	p_j, torr	T_j integrat, °C	T_j calculat interativ, °C	Abaterea relativă, %
1	0,4218	639,9	84,48	83,63	—1,00
2	0,4219	643,1	84,58	83,75	—0,98
3	0,4219	646,4	84,68	83,88	—0,94
4	0,4220	649,5	84,78	84,00	—0,92
5	0,4221	652,7	84,88	84,12	—0,90
6	0,4222	655,9	84,98	84,24	—0,87
7	0,4222	659,1	85,08	84,36	—0,85
8	0,4223	662,3	85,18	84,48	—0,82
9	0,4224	665,3	85,27	84,60	—0,78
10	0,4224	668,6	85,37	84,72	—0,76
11	0,4225	671,8	85,47	84,84	—0,74
12	0,4226	675,6	85,56	84,95	—0,71
13	0,4226	678,1	85,65	85,07	—0,68
14	0,4227	681,3	85,75	85,19	—0,66
15	0,4226	684,4	85,84	85,30	—0,62
16	0,4219	687,6	85,94	85,42	—0,60
17	0,4191	690,7	86,03	85,53	—0,58
18	0,4067	693,8	86,12	85,65	—0,55
19	0,3310	697,6	86,27	85,80	—0,54
20	0,3311	700,2	86,36	85,92	—0,51
21	0,3311	703,4	86,45	86,04	—0,48
22	0,3312	706,6	86,54	86,14	—0,45
23	0,3312	709,8	86,63	86,27	—0,42
24	0,3313	712,9	86,71	86,37	—0,39
25	0,3313	716,1	86,80	86,48	—0,36
26	0,3314	719,2	86,89	86,59	—0,34
27	0,3314	722,4	86,98	86,71	—0,31
28	0,3315	725,6	87,06	86,82	—0,28
29	0,3315	728,7	87,15	86,93	—0,25
30	0,3316	731,9	87,24	87,04	—0,23
31	0,3316	735,6	87,33	87,15	—0,21
32	0,3317	738,1	87,41	87,25	—0,18
33	0,3317	741,3	87,49	87,36	—0,15
34	0,3317	744,4	87,58	87,47	—0,13
35	0,3315	747,5	87,66	87,57	—0,10
36	0,3278	750,7	87,75	87,69	—0,07
37	0,2654	753,8	87,88	87,84	—0,04
38	0,0576	756,9	90,27	90,25	—0,02
BLZ	0,0051	760,0	98,18	98,19	0,01

de amestecurile azeotrope în cadrul metodelor uzuale, existente pînă în prezent [6]. Procedura propusă este identică cu cea prezentată [4] pentru amestecuri ideale, respectiv, se impun parametri constructivi şi operaţionali ai procesului şi se verifică prin simulare, dacă la regim staţionar se realizează separarea dorită. În caz că aceasta nu se realizează, se modifică anumiţi parametri constructivi sau operaţionali (număr de talere, diametru coloană, raport de reflux etc.) şi se repetă simularea dinamică, pînă la obţinerea soluţiei dorite.

NOTAŢII

A, B, C — constante în ecuaţia Antoine, rel. (4).
A_{12}, A_{21} — constante în ecuaţiile Van Laar, rel. (12)
k^I — constanta de echilibru lichid-vapori a amestecului ideal
L — debitul molar de lichid, kmol/s
m — numărul total de componenţi supuşi fracţionării
n — numărul total de talere
N — reţinerea (zestrea) molară totală a talerului, kmoli
P — presiunea de vapori, torr
p — presiunea totală, torr
t — timpul, s
T — temperatura, °C
x — fracţia molară în faza lichidă
y — fracţia molară în faza de vapori
V — debitul molar de vapori, kmol/s
γ — coeficientul de activitate

INDICI

F — alimentări — evacuări
L — faza lichidă
i — component
j — taler
V — faza de vapori

Bibliografie

1. WOINAROSCHY, A. Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 8, 1986, p. 697.
2. WOINAROSCHY, A. Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 10, 1986, p. 879.
3. WOINAROSCHY, A. Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 2, 1987, p. 135.
4. WOINAROSCHY, A. Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 4, 1978, p. 334.
5. BRATU, E. A. „Operaţii unitare în ingineria chimică", **3**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
6. STRĂTULĂ, C., „Fracţionare, principii şi metode de calcul", Ed. Tehnică. Bucureşti, 1986.

Tabelul 2

$x_{F_1} = 0{,}60$

Nr. taler j	x_{1j}	p_j, torr	T_j integrat, °C	T_j calculat iterativ, °C	Abaterea relativă, %
1	0,4219	644,2	84,61	83,80	—0,96
2	0,4220	647,3	84,70	83,91	—0,93
3	0,4221	650,3	84,80	84,03	—0,90
4	0,4222	653,3	84,90	84,14	—0,89
5	0,4223	656,4	84,99	84,26	—0,86
6	0,4223	659,4	85,09	84,38	—0,84
7	0,4224	662,4	85,18	84,48	—0,82
8	0,4225	665,4	85,27	84,60	—0,78
9	0,4226	668,4	85,36	84,71	—0,76
10	0,4227	671,4	85,45	84,82	—0,74
11	0,4228	674,4	85,55	84,94	—0,71
12	0,4229	677,4	85,64	85,05	—0,69
13	0,4230	680,4	85,73	85,16	—0,67
14	0,4232	683,4	85,82	85,27	—0,65
15	0,4239	686,3	85,91	85,37	—0,63
16	0,4258	689,3	86,00	85,48	—0,61
17	0,4322	692,3	86,09	85,59	—0,59
18	0,4516	695,2	86,18	85,70	—0,55
19	0,5008	698,2	86,33	85,87	—0,54
20	0,5008	701,3	86,42	85,98	—0,51
21	0,5008	704,4	86,50	86,09	—0,47
22	0,5009	707,5	86,59	86,20	—0,45
23	0,5009	710,6	86,68	86,31	—0,42
24	0,5010	713,7	86,77	86,42	—0,40
25	0,5010	716,8	86,85	86,53	—0,37
26	0,5010	719,9	86,94	86,64	—0,34
27	0,5011	723,0	87,02	86,75	—0,31
28	0,5012	726,0	87,11	86,85	—0,30
29	0,5013	729,1	87,20	86,96	—0,27
30	0,5015	732,2	87,28	87,07	—0,24
31	0,5022	735,3	87,37	87,17	—0,23
32	0,5046	738,3	87,45	87,28	—0,19
33	0,5122	741,4	87,55	87,41	—0,16
34	0,5350	744,4	87,70	87,57	—0,15
35	0,5924	747,5	88,02	87,92	—0,11
36	0,6965	750,5	88,97	88,89	—0,09
37	0,8182	753,6	91,00	90,95	—0,06
38	0,9109	756,8	93,52	93,49	—0,03
BLZ	0,9622	760,0	95,44	95,44	0

brevete

COMPRIMATE ORALE CU EFECT BACTERIOMICOCID

Brevet R.S.R. nr. 90270

Invenţia se referă la comprimate orale cu efect bacteriomicocid, cu spectru larg, destinate tratamentului local al infecţiilor bucofaringiene, ca: angina, faringita, laringita, gripa, gingivita, stomatita, afta, micoza.

Comprimatele conform invenţiei sînt contituite din fenilmercuriborat şi fenilmercurihidroxid în raport echimolecular care, se condiţionează cu adaos de excipienţi uzual folosiţi.

Avantajele compoziţiei conform invenţiei sînt următoarele:

— amestecul echimolecular de fenilmercuriborat şi fenilmercurihidroxid asigură un efect prelungit;

— prin solubilitatea redusă persistă mai mult în cavitatea bucală;

— utilizarea poliacetatului de vinil asigură o dezagregare bună a comprimatelor de supt.

Dosar nr. 114091
Data înregistrării: 28.03.84
Data publicării: 30.09.86
Int. Cl.[3]: A61K9/20

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea „Terapia", Cluj-Napoca.

GHEORGHE MARIA

Estimarea parametrilor modelelor proceselor chimice

I. Tipuri de estimatori statistici și analiza calității estimatului

C.Z.: 681.5.015

În scopul obținerii parametrilor modelului matematic al unui proces studiat, pentru care se dispune de date experimentale, alegerea corectă a tipului de estimator utilizat prezintă importanță pentru calitatea modelului obținut. Prezentarea succintă a caracteristicilor fiecărui estimator în parte, și a modalităților de analiză a calității estimatului, furnizează indicații privind utilizarea lor în aplicațiile de estimare cu modele din ingineria chimică.

An accurate choice of the type of estimator used with a view to obtain the parameters of a mathematical model of a studied process is mainly important for the quality of the respective model. The paper offers a brief presentation of the characteristics of each estimator and of the possibilities of analysing the qualities of the estimate. This indicates the strategy of solving the estimation problems in chemical engineering.

Для получения параметров математической модели изучаемого процесса, для которого имеются экспериментальные данные, правильный выбор типа используемого оценителя представляет значение для качества полученной модели. Краткое описание характеристик каждого оценителя в отдельности и способов анализа качества оцененного дает указания по их использованию в приложениях для оценки моделями из химической инженерии.

1. Problematica estimării parametrilor

În prezent, în literatura de specialitate există o gamă largă de modele ale proceselor chimice, unele dintre ele evoluate și cu un grad mare de complexitate. Orice model matematic este constituit dintr-un ansamblu de relații de legătură între variabilele independente (x) și dependente (y), valorile acestora din urmă depinzînd de valorile independentelor și de constante ale procesului, denumite parametri (θ). Spre deosebire de variabilele dependente și independente care pot fi măsurate experimental cu o anumită eroare de determinare, parametrii nu pot fi măsurați direct. Ei trebuie calculați în așa fel, încît, prin utilizarea lor în model, valorile variabilelor dependente să fie cît mai aproape de cele determinate experimental. Ajustarea parametrilor în acest mod, printr-o procedură sau alta, poartă denumirea de *estimarea parametrilor* modelului. Ea se realizează folosind ecuațiile modelului și valorile variabilelor dependente și independente în prezența erorilor experimentale de măsurare. Experiențele pot fi conduse la diverse scări: instalație de laborator, pilot sau industrială. Funcția-scop formulată în această situație, denumită și funcție de eroare între predicțiile modelului matematic și valorile experimentale, conduce prin extremizare la valorile căutate ale parametrilor. Prezența erorilor în măsurători face ca parametrii estimați să posede o anumită calitate și un interval de încredere, tratarea corespunzătoare a variabilelor drept variabile statistic repartizate fiind în acest caz absolut necesară.

Estimarea parametrilor implică o evaluare repetată a tuturor relațiilor modelului, evaluare care pentru multe situații complexe nu este deloc simplă. Estimarea parametrilor din acest punct de vedere, deși devine o operație necesară și obligatorie, este din ce în ce mai laborioasă, datorită complexității sporite a modelului utilizat. Metodele matematice moderne, recent descrise în literatura de specialitate, permit soluționarea numerică eficientă a problemelor de estimare pentru astfel de cazuri de modele de proces, sub raportul *rapidității* și *siguranței* obținerii soluției.

În scopul formulării matematice a problemei estimării parametrilor se consideră un proces dinamic cu variabile continue în timp. Variabilele de intrare $\mathbf{u}(t)$ (care includ și mărimi de comandă), măsurate cu o eroare experimentală $\mathbf{n}(t)$, variabilele de ieșire $\mathbf{y}(t)$ măsurate cu eroarea $\boldsymbol{\epsilon}(t)$, și variabilele de stare ale procesului $\mathbf{x}(t)$, caracterizează sistemul analizat. Reprezentarea sa printr-un model matematic îmbracă de regulă forma generală:

$$\dot{x}(t) = F(x(t), r(t), \theta, t)$$

$$y(t) = G(x(t), r(t), \theta, t),$$

unde:

$$r(t) = u(t) + n(t).$$

Dr. ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Utilizînd o formulare generală explicită, redusă, a modelului matematic în forma:

$$y = f(x, \theta)$$

şi incluzînd în analiză toate tipurile de restricţii fizico-tehnologice asupra variabilelor:

$$x_{min} \leqslant x \leqslant x_{max};\ h(x) = 0;\ g(x) < 0,$$

concordanţa model-proces se realizează prin intermediul *parametrilor modelului*, θ. Valorile estimate ale parametrilor, $\hat{\theta}$, se stabilesc prin calcul utilizînd un *estimator* adecvat:

$$\text{Min (Max)}\ \Phi(e),$$

care realizează minimul (în valoare absolută) reziduurilor între predicţie şi experiment:

$$e = y_{obs} - \hat{y} = y_{obs} - f(x, \hat{\theta}),$$

în situaţia în care $\mathbf{y}_{obs}$ (observaţiile) sînt afectate de erori de măsurare:

$$y_{obs} = y + \varepsilon.$$

În situaţia proceselor industriale continue, estimatorul adoptat utilizează fie variabilele în forma lor continuă, fie se preferă utilizarea de modele matematice discrete, cu variabile discretizate cu un pas de timp convenabil ales.

Caracterizarea completă a unui proces cuprinde două aspecte majore [1—3]: i) dacă se dispune de multe informaţii privind procesul, forma modelului matematic poate fi specificată şi problema principală o constituie *estimarea parametrilor* modelului pe baza măsurătorilor, afectate de erori, făcute asupra variabilelor de intrare — ieşire. Această etapă presupune formularea unei funcţii-scop, de eroare predicţie-experiment (estimator), urmată de extremizarea ei, şi de analiza statistică a calităţii estimatului; ii) în situaţia unor informaţii insuficiente asupra procesului, nu se poate elabora o structură de model bazată pe ecuaţii de conservare. Se propun, de aceea, funcţii de transfer, liniare sau nu, între variabilele de intrare şi ieşire, şi se determină constantele funcţiilor propuse. Problema este cunoscută sub denumirea de *identificarea sistemului*. Trebuie remarcat faptul că propunerea unei structuri liniare a sistemului prezintă unele avantaje şi facilităţi în calculul şi interpretarea rezultatelor. Atunci cînd stările nu sînt direct măsurabile, fiind supuse unor erori, simultan cu estimarea parametrilor se face şi identificarea stărilor [4—7].

Prelucrarea datelor de măsurare pentru situaţiile în care parametrii sistemului nu sînt constanţi în timp se poate face în două moduri: *i*) prelucrarea simultană a şirului de măsurători în vederea estimării parametrilor (metoda „off-line"), şi *ii*) estimarea repetată, secvenţială, din eşantioane de date (metoda „on-line"). Metoda „on-line" de identificare a sistemului şi de estimare a parametrilor este de regulă utilă în situaţiile în care se doresc continuarea identificării, folosirea unui control adaptiv asupra procesului sau în cazul în care parametrii şi eroarea experimentală variază în timp.

Estimarea parametrilor prezintă strînse dependenţe cu celelalte aspecte ale analizei şi controlului procesului, ca, de pildă: identificarea sistemului, predicţia comportării sistemului, studiul „degradării" performanţelor, diagnosticarea inversă etc., pe larg abordate în literatura de specialitate [2, 3, 8—12] şi sistematizate în [13].

2. Tipuri de estimatori utilizaţi

Primele etape de analiză a unui proces studiat ce trebuie soluţionate o reprezintă planificarea şi efectuarea optimă a experienţelor, prelucrarea primară a datelor experimentale obţinute şi determinarea preciziei de măsurare. Acestea sînt abordate pe larg în literatura de specialitate. Astfel sînt descrise metode de planificare a experienţelor pentru o cît mai bună estimare a parametrilor prin maximizarea matricei de informaţie (vezi mai jos) şi reducerea corelaţiei dintre parametri [14—17], sau proceduri de eliminarea erorilor mari din măsurători [18—22]. Următoarele etape de prelucrare a datelor, la un nivel ierarhizat superior, o reprezintă propunerea unui model matematic adecvat procesului şi estimarea parametrilor modelului în scopul realizării concordanţei model — proces.

Estimarea parametrilor modelelor, în cazul general, din date prezentînd erori în măsurare este o problemă de optim, adică de extremizare a unei funcţii de eroare alese convenabil (criteriu de estimare, estimator). Se consideră variabilele drept variabile repartizate statistic şi se notează cu p funcţiile de densitate de probabilitate. Estimatorul este de cele mai multe ori maximul realizării lui $\mathbf{y}$ (variabile dependente) dacă se utilizează parametrii estimaţi $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ şi variabilele de intrare $\mathbf{x}$, adică:

$$\text{Max}\ p(y/\theta, x);\ p(y/\theta, x) = L'(\theta),$$

în care L' se numeşte *funcţie de verosimilitate*.

Pentru modelul matematic al procesului în forma generală explicită, redusă:

$$y = f(x, \theta) + \varepsilon,$$

în care $\boldsymbol{\epsilon}$ este nivelul erorii experimentale pentru variabilele dependente, repartiţia estimatului $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ va depinde evident de repartiţia variabilelor observate şi de calitatea estimatorului. În cazul în care se utilizează funcţia de verosimilitate în forma logaritmică, $L(\boldsymbol{\theta}) = \ln L'(\theta)$, teorema Cramer-Rao stabileşte o limită inferioară a matricei de varianţă-covarianţă a estimatului $\mathbf{V}(\boldsymbol{\theta})$, şi anume:

$$E(V(\theta)) \geqslant J^{-1};\ J = E\left(\nabla_\theta L\, \nabla_\theta^T L\right),$$

în care s-a notat cu $E(\cdot)$ media, cu ∇ gradientul, şi cu indicele T transpusa. Matricea $\mathbf{J}$ se numeşte *matrice de informaţie* [3, 8]. Estimarea lui $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ constă în determinarea valorii parametrilor utilizînd eşantioane de date $(\mathbf{y},\mathbf{x})$ şi un estimator convenabil ales.

Tipul de estimator folosit pentru o aplicaţie dată se alege în funcţie de cantitatea de informaţii de care se dispune a priori privind variabilele şi estimatul. Pentru repartiţia statistică a parametrilor există mai multe situaţii posibile. În cazuri caracterizate de lipsa de informaţii a priori, se utilizează un estimator

care nu cere cunoaşterea repartiţiilor parametrilor, sau se foloseşte o repartiţie uniformă a lor. În situaţiile în care există informaţii a priori privind atît mărimea zonei de căutare a parametrilor $\theta_0 \pm \alpha$, cît şi repartiţia lor, de cele mai multe ori normală $N(\theta_0, \alpha^2)$ ca şi cea a variabilelor, se foloseşte un estimator adecvat. Există şi situaţii caracterizate prin existenţa informaţiilor a priori privind doar mărimea zonei de variaţie a parametrilor, dar nu şi a repartiţiei lor, considerîndu-se, de obicei, normalitatea repartiţiei şi un estimator potrivit.

Se definesc următoarele proprietăţi ale estimatului $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ al parametrilor $\boldsymbol{\theta}$, folosind N date experimentale: *i*) estimatorul este *eficient* dacă $E(\mathbf{V}(\boldsymbol{\theta})) = \mathbf{J}^{-1}$, şi *asimptotic eficient* pentru eşantioane de date la care $\lim(\mathbf{N} \to \infty)\ E\ (\mathbf{V}(\boldsymbol{\theta})) = \mathbf{J}^{-1}$; *ii*) estimatorul este *nedeplasat* (san analog *asimptotic nedeplasat*) dacă $E(\hat{\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{x},\mathbf{y})) = \boldsymbol{\theta}$, respectiv $\lim(N \to \infty)\ E\ (\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \boldsymbol{\theta}$; *iii*) estimatorul este *asimptotic consistent* dacă $\lim(N \to \infty)$ $\hat{\boldsymbol{\theta}} = \boldsymbol{\theta}$; *iv*), estimatorul este *robust* dacă nu depinde de forma repartiţiei statistice propuse a priori pentru estimat; *v*) estimatorul este *invariant* după reparametrizare dacă nu depinde de dimensiunea vectorului parametrilor, ales în fiecare problemă de estimare [23]; *vi*) estimatorul este *suficient* dacă statistica aleasă pentru el conferă maximum de informaţie furnizate de eşantionul $(\mathbf{y},\mathbf{x})$ original [23]. În continuare se introduce o *funcţie de cost* $C(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta})$, definită ca pierderea produsă considerînd estimaţia $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ ca o valoare adevărată a parametrilor în locul lui $\boldsymbol{\theta}$ (valoarea adevărată). În cazul utilizării informaţiilor a priori disponibile privind variabilele şi parametrii şi a funcţiei de cost adoptate, se disting mai multe tipuri de *estimatori* mai des folosiţi [23].

Estimatorul de risc minim (ERM) se aplică cînd se cunoaşte funcţia de densitate de probabilitate a priori a parametrilor, $p(\boldsymbol{\theta})$, repartiţia erorii experimentale, $p(\mathbf{y}/\boldsymbol{\theta},\mathbf{x})$, precum şi forma funcţiei de cost $C(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta})$. Notînd cu $p^*(\boldsymbol{\theta})$ repartiţia a posteriori a parametrilor, criteriul de estimare devine:

$$\hat{\theta} = \text{argmin}\ \ \mathrm{E}\,(C(\hat{\theta},\ \theta)) = \text{argmin} \int C(\hat{\theta},\ \theta)\, p^*\,(\theta)\, d\,\theta.$$

Conform teoremei Bayes [3]:

$$p^*\,(\theta) = p\,(\theta)\, p\,(y/\theta,\ x)\ /\ p\,(y).$$

De exemplu dacă [23], $C(\hat{\boldsymbol{\theta}},\ \boldsymbol{\theta}) = (\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})^T\, \mathrm{P}(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})$, în care P este o matrice de ponderi, pozitiv definită, *ERM* devine:

$$\hat{\theta} = \int \theta\, p^*\,(\theta)\, d\,\theta = E(p^*\,(\theta)).$$

Aplicarea *ERM* prezintă însă cîteva dezavantaje, ca, de exemplu: *i*) integrala multiplă nu se poate efectua dacă repartiţia $p^*\ (\boldsymbol{\theta})$ este improprie (de exemplu exponenţială); *ii*) evaluarea celor p(număr de parametri) integrale multiple cere un efort mare de calcul; *iii*) *ERM* nu este invariant la reparametrizări; *iv*) *ERM* nu converge către *EVM* (estimatorul de verosimilitate maximă) cînd $p(\boldsymbol{\theta})$ este uniformă.

Estimatorul Bayes (EB) este *ERM* în situaţia în care p(y) este cunoscută şi considerată constantă, iar $C(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta})$ are unele forme particulare. De pildă, dacă $C(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \boldsymbol{\theta}) = -\delta\,(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})$, unde cu δ s-a notat funcţia Dirac, rezultă:

$$\hat{\theta} = \text{argmax}\ p^*(\theta);\ p^*(\theta) = cp(\theta)\, L'\,(\theta).$$

EB prezintă cîteva particularităţi: *i*) soluţia *EB* coincide cu cea *EVM* în cazul unei repartiţii a priori $p(\boldsymbol{\theta})$ uniforme; *ii*) dacă $p(\theta)$ este continuă, conform teoremei lui von Mises [3], pentru eşantioane mari $(N \to \infty)$, *EB* tinde către *EVM*; *iii*) este de remarcat că maximizarea în forma logaritmică:

$$\text{Max ln}\ p^*(\boldsymbol{\theta});\ \ln p^*(\boldsymbol{\theta}) = \ln\,(\text{constantă}) + \ln L'(\boldsymbol{\theta}) + \ln\ p(\boldsymbol{\theta}),$$

nu poate face abstracţie de constantele multiplicative ale funcţiei de verosimilitate, cum este cazul *EVM*.

Estimatorul de verosimilitate maximă (EVM) este estimatorul cel mai utilizat, deoarece corespunde cel mai bine situaţiilor practice. El se foloseşte atunci cînd nu se cunoaşte $p(\boldsymbol{\theta})$, care se presupune în consecinţă uniformă şi, de asemenea, nu se dispune de informaţii privind funcţia de cost şi se alege în mod natural, $C(\hat{\boldsymbol{\theta}},\ \boldsymbol{\theta}) = -\ \delta\ (\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})$.
Ca urmare *EVM* devine:

$$\hat{\theta} = \text{argmax}\ p\,(y/\theta,\ x) = \text{argmax}\ L'\,(\theta).$$

Pentru cazul practic al repartiţiei normale a erorii de observaţie, $\boldsymbol{\epsilon}$ repartizată $N(\mathbf{O}, \mathbf{V})$, în cazul mai multor observaţii (m) şi al mai multor experienţe (n), funcţia de verosimilitate reunită are forma:

$$L\,(\theta) = (2\,\pi)^{-\mathrm{mn}/2} \prod_{\mu=1}^{n} |V_\mu|^{-1/2}\ \cdot$$

$$\cdot \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{n} e_\mu\,(x_\mu,\ \theta)^T V_\mu^{-1}\, e_\mu\,(x_\mu,\ \theta)\right\},$$

în care s-a notat cu $\mathbf{e}(\mathbf{x},\ \boldsymbol{\theta}) = \mathbf{y}_{\mathrm{obs}} - \mathbf{f}(\mathbf{x},\ \hat{\theta})$, respectiv reziduurile. Cîteva cazuri particulare de aplicare a *EVM* sînt prezentate succint în tabelul 1. Sînt evidenţiate situaţiile în care matricea de varianţă-covarianţă a observaţiilor este cunoscută sau necunoscută, sau nu depinde de variabila observată şi de experiment, este sau nu este diagonală, există sau nu există observaţii (variabile independente sau dependente) eronate, modelele abordate sînt sau nu sînt în formă implicită. De remarcat faptul că dispersia experimentală poate fi determinată direct, efectuînd mai multe observaţii repetate (m-replicate):

$$v\,(y_i) = \left(\sum_{k=1}^{m} (y_{k,i} - \bar{y}_i)^2\right) / (m-1);\ \ \bar{y} = \left(\sum_{k=1}^{m} y_k\right) / m;$$

$$\mathrm{cov}\,(y_i, y_j) = \left(\sum_{k=1}^{m} (y_{i,k} - \bar{y}_i)\ (y_{j,k} - \bar{y}_j)\right) / (m-1),$$

calculînd astfel matricea V de varianţă-covarianţă a erorilor experimentale. Ea poate fi determinată şi indirect, în cazul în care variabilele nu sînt direct măsurabile, dar sînt legate de alte variabile măsurabile (**f**) prin relaţii liniare [24]:

$$f = Ay - C = 0;\ v\,(f) = AVA^{\mathrm{T}}.$$

Tabelul 1

TIPURI DE ESTIMATORI DE VEROSIMILITATE MAXIMĂ DUPĂ [23], [25], [26], [27])

Model: $y = f(x, \theta) + \varepsilon$ (explicit); $g(z, \theta) = o + \gamma$ (implicit); $e(\theta) = y - f(x, \hat{\theta})$; $e(\theta) = g(z, \hat{\theta}) - g_{obs}$ (reziduuri)
$\varepsilon \sim N(0,V)$; $B = V^{-1}$; NOTAŢI Index a,b, Observaţia (m); μ, η, Experienţa (n)

FUNCŢIA DE VEROSIMILITATE: $\mathfrak{L}(\theta) = p(y/\theta, x) = (2\pi)^{-nm/2} (\det V)^{-1/2} \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\eta} e_{\mu}^{T} V_{\mu\eta}^{-1} e_{\eta}\right]$

Erorile experimentale se consideră statistic independente

Estimatorul (min $\Phi(\theta)$)	Condiţii de aplicare
$\Phi(\theta) = \sum_{\mu}^{n} \sum_{\eta}^{n} \sum_{a}^{m} \sum_{b}^{m} B_{(\mu a)(\eta b)} e_{\mu a}(\theta) e_{\eta b}(\theta) = \sum_{\mu} \sum_{\eta} e_{\mu}^{T} B_{\mu\eta} e_{\mu}$	V cunoscut
$\Phi(\theta) = \sum_{\mu}^{n} \sum_{a}^{m} \sum_{b}^{m} b_{\mu} B_{ab} e_{\mu a}(\theta) e_{\mu b}(\theta) = \sum_{\mu} b_{\mu} e_{\mu}^{T} B e_{\mu}$	V cunoscut, diagonal, depinzînd de observaţii şi experiment
$\Phi(\theta) = \sum_{\mu}^{n} e_{\mu}^{T}(\theta) B_{\mu} e_{\mu}(\theta)$ $\Phi(\theta) = \sum_{\mu} b_{\mu} e_{\mu}^{2}(\theta)$	V cunoscut, acelaşi pentru toate observaţiile. Idem, în plus V diagonal
$\Phi(\theta) = \sum_{a}^{m} \sum_{b}^{m} B_{ab} \sum_{\mu}^{n} e_{\mu a}(\theta) e_{\mu b}(\theta)$ $\Phi(\theta) = \sum_{a} b_{a} \sum_{\mu} e_{\mu}(\theta) e_{\mu}^{T}(\theta)$	V cunoscut, observaţii necorelate, depinde doar de observaţie. Idem, în plus V diagonal
$\Phi(\theta) = \sum_{\mu} e_{\mu}(\theta) e_{\mu}^{T}(\theta)$	V cunoscut, diagonal cu elemente egale, nedepinzînd de experienţă sau observaţie
$\Phi(\theta) = \det\left[\sum_{\mu} e_{\mu}(\theta) e_{\mu}^{T}(\theta)\right]$ $\min_{\theta, y^*} \Phi(\theta) = \det\left[\sum_{\mu} e_{\mu}(\theta) e_{\mu}^{T}(\theta)\right]$	V necunoscut, fără observaţii eronate. V necunoscut, y^* fiind observaţii eronate.
$\Phi(\theta) = \sum_{a}^{m} \sum_{\mu}^{n} e_{\mu a}(\theta) e_{\mu a}(\theta)$	V necunoscut, diagonal
$\max_{\theta, V} \mathfrak{L}(\theta)$	V cunoscut, dar eronat [28]
$\Phi(\theta, x) = \sum_{\mu} e_{\mu}^{T}(\theta, x_{\mu}) V^{-1} e_{\mu}(\theta, x_{\mu})$ $e_{\mu}(\theta, x_{\mu}) = \begin{pmatrix} e_{x\mu} \\ e_{y\mu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{\mu} - \hat{x}_{\mu} \\ y_{\mu} - f(\hat{x}_{\mu}, \theta) \end{pmatrix}$ Dacă V sau V_{xx} necunoscut problema nu se rezolvă prin EVM	Variabilele y şi x supuse ambele la erori experimentale cu matricea $V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} \\ V_{yx} & V_{yy} \end{bmatrix}$ cunoscută [29], [30]
$\Phi(\theta, x) = \frac{n}{2} \lg \det M_{yy} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} e_{x\mu}^{T} V_{xx}^{-1} e_{xy}$ $M_{yy} = \sum_{\mu} e_{y\mu} e_{y\mu}^{T}$	V_{xx} cunoscut; V_{yy} necunoscut; $V_{xy} = V_{yx} = 0$ (variabile necorelate)
$\min \Lambda = \lg \mathfrak{L} - \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{T} g(z_{\mu}, \theta)$ $\lg \mathfrak{L} = -(n/2) \lg \det V - \frac{1}{2} \sum_{\mu} e_{\mu}^{T} V^{-1} e_{\mu}$	Aplicabilă modelelor implicite $\gamma \sim N(0, V)$, V cunoscut

Tabelul 2

ESTIMATORUL MARKOV (*EM*), „CELE MAI MICI PĂTRATE" (*ECMMP*) PENTRU MODELE LINIARE

Model: $y = B\theta + \varepsilon$; $\varepsilon \sim N(O, V)$

Soluția problemei	Condiții de aplicare
$\hat{\theta} = (B^T V^{-1} B)^{-1} B^T V^{-1} y$ $V_\theta = (B^T V^{-1} B)^{-1}$	EM; $(B^T V^{-1} B)$ nesingulară
$\hat{\theta} = (B^T B)^{-1} B^T y$ $V_\theta = \sigma^2 (B^T B)^{-1}$	ECMMP; $(B^T B)$ nesingulară $V = \sigma^2 I$
$\hat{\theta}(\lambda) = (B^T B + \lambda i)^{-1} B^T y$ $V_\theta(\lambda) = (B^T B + \lambda i)^{-1} (\sigma^2 B^T B + \lambda^2 \hat{\theta}\hat{\theta}^T)(B^T B + \lambda i)^{-1}$ λ^* se alege astfel încît să se obțină min $V_\theta(\lambda)$ λ^* se poate considera $0 < \lambda < \nabla^2/(\hat{\theta}^T\hat{\theta})$ sau $\lambda^* = S_y^2/(\hat{\theta}^T\hat{\theta})$	Regresie Ridge; $(B^T B)$ singulară [31]; [32], [33], [34], [35]
$\hat{\theta} = GB^T y$; $G = \begin{pmatrix} (B_1^T B_1)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ sau altă inversă generalizată (mai multe soluții)	ECMMP; cazul în care $(B^T B)$ nu este de rang maxim (liniar dependențe între variabile) [36]
$\hat{\theta} = \hat{\theta}_0 - GP(P^T GP)^{-1}(p^T\hat{\theta}_0 - \delta)$, $\hat{\theta}_0$ soluția în absența dependențelor între parametrii.	ECMMP, cazul liniar dependențelor între parametrii $P^T\theta = \delta$ [36]

Tabelul 3

CALITATEA ESTIMATULUI LA ESTIMATORUL BAYES (EB) ȘI DE VEROSIMILITATE MAXIMĂ (EVM) (DUPĂ [23], [27], [37])

Matrice de varianță — covarianță $\hat{\theta}$	Interval de încredere	Caz de aplicare
$V_\theta = H^{-1}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta\,\partial z}\right) V_z \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta\,\partial z}\right) H^{-1}$ $H = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2}$	$(\theta - \hat{\theta})^T V_\theta^{-1}(\theta - \hat{\theta}) \sim \varkappa^2_{p,1-\alpha}$ (repartiție $\varkappa^2$ cu nivel $1-\alpha$)	EB, cu observații Z avînd matricea de covarianță V_z
$V_\theta = H^{-1}\left(\sum_\mu B_\mu^T V_\mu^{-1} B_\mu\right) H^{-1}$ $H = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2}$; $B = \frac{\partial f}{\partial\theta}$	IDEM	EB, model $y = B\theta + \varepsilon$ $\varepsilon \sim N(O,V)$ linearizare a Modelului $y = f(x,\theta) + \varepsilon$, fără observații eronate
$V_\theta = H^{-1} = \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2}\right)^{-1}$	IDEM $(\det V_{1-\alpha}) = (\det V_{min})\exp\left\{\frac{1}{n}\varkappa^2_{m-1,\,1-\alpha}\right\}$	EVM, model $y = f(x,\theta) + \varepsilon$ Dacă V necunoscută, criteriul este $\Phi = \det \lvert V \rvert$
$V_\theta = \left(\sum_\mu B_\mu^T V_\mu^{-1} B_\mu\right)^{-1}$ (V cunoscută) $V_\theta = \left(\sum_\mu B_\mu^T (e_\mu^T e_\mu)^{-1} B_\mu\right)^{-1}$ (V necunoscută)	IDEM $p(\theta) \leqslant p^*_{max}\exp\left\{-\frac{1}{2}\varkappa^2_{p,1-\alpha}\right\}$ $p(\theta) = C\,\mathfrak{L}(\theta)p_0(\theta)$ $p_0(\theta)$ = probabilitatea à priori a parametrilor θ	EVM, model $y = f(x,\theta) + \varepsilon$ liniarizat $y = B\theta + \varepsilon$ $\varepsilon \sim N(\mathcal{O}, V)$

În situația în care $p(\mathbf{y}/\boldsymbol{\theta},\mathbf{x})$ este normală, *EVM* prezintă cîteva proprietăți remarcabile: *i*) $p(\boldsymbol{\theta})$ este normală (asimptotic); *ii*) *EVM* este asimptotic nedeplasat și eficient; *iii*) *EVM* este consistent și invariant [8].

Estimatorul Markov (EM) este *EVM* particularizat pentru cazul în care $L'(\theta)$ este normal repartizată și aplicat în general modelelor liniare în parametri de forma:

$$y = B\theta + \varepsilon,$$

sau neliniare, dar liniarizabile, cu $B = \nabla_0 f$. Din acest motiv, *EM* prezintă facilități în calcule, așa cum o indică și relațiile prezentate în tabelul 2 și, de asemenea, unele proprietăți importante, cum ar fi: nedeplasare, eficiență și consistență.

Estimatorul „cele mai mici pătrate" (ECMMP) se aplică pentru cazurile în care nu se dispune de nici o informație a priori. Ca atare, particularizînd *EM*, se va considera $p(\mathbf{y}/\boldsymbol{\theta},\mathbf{x})$ cu repartiție normală, deci $\boldsymbol{\epsilon}$ repartizată $N(\mathbf{O}, \sigma^2\mathbf{I})$, rezultînd:

$$\hat{\theta} = \operatorname{argmin} e^{\mathrm{T}} e.$$

Pentru a obține un estimator consistent și nedeviat se recomandă [3]:

$$s^2 = \left(\sum_{k=1}^{m} (y_k - \bar{y})^2\right)/(m - 2p - 1); \quad \sigma^2 = E(s^2).$$

Proprietățile *ECMMP* sînt aceleași în această situație cu cele ale *EM*. În tabelul 2 se prezintă cîteva situații tipice de aplicare a *EM* și *ECMMP* pentru modele liniare sau liniarizabile, luînd în considerație și cazul în care matricea de informație $\mathbf{J} = \mathbf{B}^{\mathrm{T}}\mathbf{B}$ este singulară sau cazul în care parametrii sînt liniar dependenți.

Alte tipuri de estimatori utilizați în literatura de specialitate au o mai mică răspîndire (exemplu estimatorul Cebîșev sau minmax), sau se referă la cazul particular al estimării parametrilor repartițiilor statistice, cum sînt estimatorul χ^2, estimatorul informațional ș.a. [23, 36, 38].

3. Analiza calității estimatului

Prezența erorilor în măsurătorile experimentale face ca parametrii estimați să posede o anumită calitate și un interval de încredere, datorită tratării variabilelor drept variabile repartizate statistic. Calitatea estimatului, dată de matricea de varianță-covarianță a estimatului, V_θ, și de intervalul de încredere, este în funcție de forma modelului, de acuratețea soluției problemei de optimizare și de dispersia erorii pentru observații. Tabelul 3 cuprinde cîteva cazuri specifice de apreciere a calității estimatului pentru *EB* și *EVM*. În general, analiza estimatului este mai ușor de făcut dacă modelul este liniarizabil în raport cu parametrii în regiunea soluției. Astfel de teste și criterii suplimentare de adecvanță a modelului și analiză a estimatului sînt prezentate în tabelul 4. Este necesar de precizat că o descriere completă a calității modelului și estimatului face de regulă obiectul unor programe specializate de calcul, așa cum este și programul ANOVA [2, 39].

Corelarea cît mai bună a datelor experimentale de către modelul matematic este exprimată prin mai mulți indicatori. Un astfel de indicator este coeficientul de corelație ρ_{xy} (tabelul 4), care este de dorit să aibă valori cît mai mari. În ceea ce privește dispersia predicțiilor modelului în raport cu observațiile, se preferă valori cît mai mici în raport cu dispersia experimentală. Această situație corespunde unor valori calculate pentru testele F și χ^2 cît mai mici. Semnificația coeficienților se studiază cu testul T pe baza raportului dintre valoarea coeficientului din model și dispersia sa. Matricea $\mathbf{V}_\theta = \{\operatorname{cov}(\boldsymbol{\theta}_i\boldsymbol{\theta}_j)\}$, conține pe diagonală dispersia parametrilor estimați (tabelul 3), dar poate furniza și informații asupra corelațiilor dintre parametri, definite prin coeficienții de corelație $\rho_{\theta_i\theta_j}$:

$$\rho_{\theta_i\theta_j} = \operatorname{cov}(\theta_i\theta_j)/\sqrt{v(\theta_i)\,v(\theta_j)}$$

Coeficienții de intercorelație cu valori mari duc la imprecizie în calculul inversei matricei de informație și, implicit, la obținerea unui estimat de slabă calitate, cu intervale de încredere mari (tabelul 3). Ei pot fi reduși folosind o altă strategie experimentală, sau micșorînd dispersia experimentală a erorii observațiilor. Importanța unui parametru în model este cu atît mai mare cu cît valoarea testului F corespunzător (tabelul 4) este mai mare.

CONCLUZII

Din analiza parametrilor estimați și a reziduurilor pot fi trase unele concluzii pentru soluționarea situațiilor nefavorabile. Astfel, în cazul parametrilor incert determinați (intervale mari de încredere) și al reziduurilor mari, dar acceptabile în raport cu erorile de măsurare, estimatul poate fi îmbunătățit doar prin efectuarea de mai multe experiențe, abaterea-standard a estimatului scăzînd cu $N^{-1/2}$, unde N este numărul de observații. În cazul parametrilor incert determinați și al reziduurilor mici, degenerarea este dată de forma modelului. De exemplu pentru modelul:

$$y = (\theta_1 + \theta_2)x,$$

parametrii nu pot fi estimați separat. O altă cauză a slăbirii calității estimatului o constituie determinările apropiate $x_1 \approx x_2$, pentru modele de tipul $y = \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2$. În cazul parametrilor incert determinați și al reziduurilor inacceptabile, modelul se respinge.

Așa cum remarca R i c k e r [41], *EVM* este estimatorul cel mai des utilizat în aplicațiile de estimare a parametrilor, considerîndu-se eroarea experimentală normal repartizată ($\boldsymbol{\epsilon} \sim N(\mathbf{O}, \mathbf{V})$). În acest caz, pentru un model implicit general, cu erori în măsurare atît pentru $\mathbf{y}$ cît și pentru $\mathbf{x}$, există trei modalități de abordare prin *EVM*: *i*) se aplică *EVM* considerînd erorile doar pentru variabilele dependente cunoscute [42—45]; *ii*) se aplică *EVM* considerînd erori pentru toate mărimile observate $\mathbf{x}$ și $\mathbf{y}$ [43, 44, 46—48]; *iii*) se rezolvă cazul *ii*) liniarizînd restricțiile date de modelul implicit și introducîndu-le în criteriu [49—51]. În situația în care datele experimentale prezintă erori grosolane, nici una dintre variante nu

Tabelul 4

TESTE PRIVIND VALIDAREA MODELULUI DE REGRESIE ŞI A PARAMETRILOR SĂI (DUPĂ [2], [23], [40])

Model: $y = f(x,\theta) + \varepsilon, \varepsilon \sim N(0, V)$, sau $\varepsilon \sim N(0,\sigma^2 i)$ $e = y - \hat{y}$; n, nr. experienţe; p, nr. parametrii; m, nr. observaţii; $\hat{y}$, predicaţie $\bar{y}$, medie

Test (denumire)	Parametrii test (referinţă)	Remarci
coef. de corelaţie $\rho_{xy} = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} \in [0,1]$ $\rho_{xy} \to 1$, corelaţie bună	$S_{xy} = \left(\sum_i^n (x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y})\right) \Big/ (n-1)$ $S_x^2 = \sum_i^n (x_1 - \bar{x})^2/(n-1)$ $S_y^2 = \sum_i^n (y_1 - \bar{y})^2/(n-1)$	validare model
test F $F_c = \frac{S_y^2}{\sigma^2} < F_{n-p,\, n_i-1,\, 1-\alpha}$ acceptat	$S_y^2 = \sum_i^n (y_1 - \hat{y}_1)^2/(n-p)$ n_1, număr replicate [25]	validare model
test χ^2 $\chi_c^2 = \frac{(n-p)\,S_y^2}{\sigma^2} < \chi^2_{n-p,\,1-\alpha}$ acceptat	$S_y^2 = \sum_i^n (y_1 - \hat{y}_1)^2/(n-p)$ [25]	validare model
test T $T_1 = \frac{\theta_1}{\sigma_{\theta i}} < t_{n-1,\,1-\alpha}$ acceptat	diag $V_\theta = \{\sigma^2_{\theta i}\}$	semnificaţie parametri
test intercorelaţie $\rho_{\theta i\,\theta j} = \frac{\sigma_{\theta i\,\theta j}}{\sqrt{\sigma^2_{\theta i}\,\sigma^2_{\theta j}}} \in [0,1]$ $\rho_{\theta i\,\theta j} \to 0$, regresie eficientă	$\rho \to 1$ parametrii puternic corelaţi $\rho \to 0$ parametrii necorelaţi	semnificaţie parametri
test F $F_1 = \frac{V(\hat{\theta}_1) - V(\hat{\theta}_2)}{V(\hat{\theta}_2)} \cdot n >$ $> \chi^2_{P_1-P_2,\,1-\alpha}$ Modelul $M_1(\hat{\theta}_1)$ este obţinut din modelul $M_2(\hat{\theta}_2)$ eliminînd parametrul θ_1; modelul $M_1(\hat{\theta}_1)$ este respins	$V(\theta) = \lvert e^T V^{-1} e \rvert/n$ [3] P_1, număr parametrii $M_1(\theta_1)$ P_2, număr parametrii $M_2(\theta_2)$	semnificaţie parametri

furnizează o soluţie satisfăcătoare; în celelalte situaţii, ultimele două variante dau o soluţie mai exactă problemei de estimare, dar cu un efort de calcul şi experimental (pentru a determina V) mai mare.

Bibliografie

1. SEINFELD, J. H. şi LAPIDUS, L., Mathematical methods in chemical engineering, vol. 3, Prentice-Hall, New Jersey, 1974.
2. HIMMELBLAU, D. M., Process analysis by statistical methods, Wiley, New York, 1970.
3. TERTISCO, M. şi STOICA, P., Identificarea şi estimarea parametrilor sistemelor, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1980.
4. BIERMAN, J., Factorization methods for discrete sequential estimation", Acad. Press, New York, 1977.
5. SORENSON, H. W., Advances Control Syst. **6**, 1968, p. 95.
6. SORENSON, H. W., IEEE Spectrum, **7**, 1970, p. 63.
7. MIHAIL, R. şi GROZEANU, I. ,,Estimarea secvenţială aplicată sistemelor chimice", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1986.
8. EYKHOFF, P. ,,System Identification", Wiley, New York, 1974.
9. UNGUREANU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, 1984, p. 1 097.
10. LAPIDUS, L., Ind. Eng. Chem. **60**, 1968, p. 42; **61**, 1969, p. 43; **62**, 1970, p. 482.
11. SEINFELD, J. H., Ind. Eng. Chem. **62**, 1970, p. 32; **62**, 1970, p. 484.
12. WILLIAMS, T. J., Ind. Eng. Chem. **62**, 1970, p. 97.
13. MARIA, G. ,,Identificarea parametrilor modelelor proceselor chimice" Teză de doctorat, Inst. Politehnic — Bucureşti, 1987.
14. FEDOROV, V. V. ,,Theory of optimal experiments", Acad. Press, New York, 1972.
15. BOX, M. J. şi DRAPER, N. R., Technom. **13**, 1971, p. 731.
16. COOK, R. D. şi NACHTSHEIM, C. J., Technom. **22**, 1980, p. 315.
17. WELCH, W. J., Technom. **24**, 1982, p. 41.
18. BOX, G.E.P., HUNTER, W. G., MacGREGOR, J. P. şi ERJAVEC, J., Technom. **15**, 1973, p. 33.
19. KNEPPER, J. C. şi GORMAN, J. W., A.I. Ch. E. J. **26**, 1 980, p. 26 1.
20. MURTHY, A.K.S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **12**, 1973, p. 246,
21. WIENER, U., ISAIC-MANIU, A. şi VODA, V. ,,Aplicaţii ale reţelelor probabilistice în tehnică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.
22. ILIESCU, D. V. şi VODA, V. G. ,,Statistică şi toleranţe", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.

23. BARD, Y. ,,Nonlinear parameter estimation", Acad. Press, New York, 1974.
24. ALMASY, G. A. şi MAH, R.S.H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **23**, 1984, p. 779.
25. FROMENT, G. F. şi HOSTEN, L. H., în ANDERSON, L. şi BOUDART, M., Catalysis: science and technology, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
26. MEZAKI, R., DRAPER, N. R. şi JOHNSON, R. A., Ind. Eng. Chem. Fundls. **12**, 1973, p. 251.
27. HUNTER, W. G., Ind. Eng. Chem. Fundls. **6**, 1967, p. 461.
28. STEWART, W. E. şi SORENSON, J. P., Technom. **23**, 1981, p. 131.
29. POWELL, D. R. şi MacDONALD, J. R., Comp. J. **15**, 1972, p. 148.
30. SOUTHWELL, W. H., Comp. J. **19**, 1976, p. 69.
31. HOERL, A. E., Chem. Progress **58**, 1962, p. 54.
32. HOERL, A. E. şi KENNARD, R. W., Technom. **12**, 1970, p. 55.
33. MARQUARDT, D. W., Technom. **12**, 1970, p. 591.
34. PEELE, L. şi RYAN, T. P., Technom. **24**. 1982, p. 157.
35. EGERTON, M. F. şi LAYCOCK, P. J., Technom., **23**, 1981, p. 155.
36. MIHOC, G. şi CRAIU, V. ,,Tratat de statistică matematică", **4**, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1981.
37. BOX, M. J. şi DRAPER, N. R., Appl. Statis. **21**, 1972, p. 13.
38. AKHNAZAROVA, S. şi KAFAROV, V. ,,Experiment optimization in chemistry and chemical engineering", MIR, Moscova, 1982.
39. MIHAIL, R. ,,Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
40. TIRON, M. ,,Prelucrarea statistică şi informaţională a datelor de măsurare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
41. RICKER, N. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **23**, 1984, p. 283.
42. BARD, Y., şi LAPIDUS, L., Cat. Rev. **2**, 1969, p. 67.
43. BRITT, H. I. şi LUECKE, R. H., Technom. **5**, 1973, p. 233.
44. ANDERSON, T. F., ABRAMS, D. S. şi GRENS, E. A., A.I. Ch. E.J. **24**, 1978, p. 20.
45. NEAU, E. şi PENELOUX, A., Fluid phase equilib. **6**, 1981, p. 1.
46. RAY, A. K., DAVIS, E. J. şi RAVINDRAN, P., J. Chem. Phys. **71**, 1979, p. 583.
47. SKJOLD-JORGENSEN, S., RASMUSSEN, P. şi FREDENSLUND, A. A., Chem. Eng. Sci. **35**, 1980, p. 2 389.
48. CHOLINSKI, J., PALCZEWSKA-TULINSKA, M., SZAFRANSKA, A. şi WYRZYKOW-SKASTANKIEWICZ, D., Chem. Eng. Sci. **36**, 1981, p. 173.
49. PENELOUX, A., DEYRIEUX, R., CANALS, E. şi NEAU, E., J. Chem. Phys. **7**, 1976, p. 708.
50. SUTTON, T. L. şi MacGREGOR, J. F., Canad. J. Chem. Eng. **55**, 1977, p. 602.
51. REILLY, P. M. şi PATTINO-LEAL, H., Technom. **23**, 1981, p. 221

Intrat în redacţie: 11.III.1987.

recenzii

* * * Optical Spectroscopy of Glasses. **Spectroscopia optică a sticlelor.** Ed. I. Zschokke., D. Reidel Publ. Company, Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokyo, 1986, 272 pag.

Pe măsură ce fizica şi chimia au evoluat, natura şi structura sticlei au fost din ce în ce mai intens cercetate, mai ales în secolul nostru, iar ca rezultat, arta sticlei s-a transformat într-o tehnologie. Industria sticlei este astăzi capabilă să satisfacă, cantitativ şi calitativ, toate nevoile diverse ale civilizaţiei moderne. Cu toate acestea, cercetarea în domeniul sticlelor nu s-a încheiat. Pe măsura elucidării structurii sticlelor şi, în general, a solidelor amorfe, a rolului jucat de o serie de ioni incluşi în acestea, s-au ivit posibilităţi noi de utilizare, ca laserele de putere, fibrele conductoare de lumină sau semiconductorii amorfi. Noi utilizări, la nivelul înaltei tehnologii actuale, se pot găsi în viitorul apropiat, de exemplu memorii miniaturale şi rapide pentru tehnica de calcul. Varietatea de sticle şi de alte structuri amorfe aflate astăzi în studiu este foarte mare, iar numărul problemelor încă nerezolvate este şi el imens.

Cartea recenzată abordează o serie de astfel de probleme, cele legate de proprietăţile spectroscopice ale sticlelor. Cele 5 lucrări incluse în lucrare sînt toate dedicate aşa-numitelor sticle „transparente", adică sticlelor silicatice, deci excluzînd materialele vitroase bazate pe alte compoziţii (de exemplu chalcogenurile amorfe). Scopul culegerii este de a oferi o sinteză asupra cunoştinţelor actuale asupra sticlelor transparente, acumulate prin cercetarea teoretică şi experimentală a proprietăţilor lor spectroscopice statice şi dinamice, îndeosebi prin spectroscopia de înaltă rezoluţie. Două dintre lucrări au un pronunţat caracter teoretic; ele sînt dedicate teoriei dinamice a lărgimii liniei optice în sticle şi unor modele de calcul al defazării optice. O altă contribuţie, poate cea mai interesantă pentru cititorii din ţara noastră, tratează în profunzime o problemă foarte importantă — spectroscopia optică a ionilor în sticle anorganice. Se abordează tipurile de centri utilizaţi de obicei pentru activitarea acestor sticle, natura tranziţiilor optice şi spectrele sticlelor activate. În ultima parte a acestei secţiuni, sînt descrise progresele recente în înţelegerea proprietăţilor spectroscopice statice şi dinamice ale sticlelor dopate, în care un rol esenţial au jucat tehnicile moderne ale spectroscopiei cu laser.

Ultimele două contribuţii sînt dedicate proceselor de relaxare structurală în polimeri şi sticle, procese atît de des întîlnite în sisteme în neechilibru cum sînt solidele amorfe şi care nu pot fi abordate decît prin spectroscopia de înaltă rezoluţie, precum şi rolului dezordinii în sticle asupra fenomenelor de relaxare, o problemă strîns legată de proprietăţile de transport în materialele vitroase.

Toate aceste lucrări au un caracter coerent şi utilizează un limbaj unitar. Cartea poate fi deosebit de utilă tuturor celor care lucrează în cercetarea proprietăţilor sticlelor „transparente" şi, în general, ale stării solide amorfe.

A. BUTUCELEA

GHEORGHE MANEA

Valorificarea informațiilor de proces — caracteristică a industriei chimice moderne

C.Z.: 66.608.3

Organizarea activității specialiștilor din industria chimică poate favoriza obținerea informațiilor de proces (brevete, licențe, know-how, asistență tehnică, programe pentru conducerea proceselor prin calculator etc.). Prin valorificarea acestora, se mărește eficiența economică a activității industriale, se obțin efecte favorabile asupra calității produselor și a performanțelor proceselor tehnologice. Se amplifică, astfel, eficiența activității personalului, iar rezultatele economice pozitive obținute nu implică consumuri suplimentare de materii prime și energie.

A thorough organization of the specialists activity in the chemical industry may promote the obtaining of process information (patents, licenses, know-how, technical assistance, programmes for computer processing a.s.o.). By the turning to good account of all these, the economical efficiency of the industrial activity increases with a good influence on the quality of the products and on the performances of the technological processes. Thus, the efficiency of the staff activity increases and the positive economical results do not involve supplementary consumptions of raw materials or energy.

Организация деятельности специалистов химической промышленности может способствовать получению информаций о процессе (патенты, лицензии, нау-хау, техническая помощь, программы для управления процессами калькулятором и т.д.). Использование таких информаций ведет к повышению экономической эффективности промышленной деятельности, получению положительных эффектов на качество производства и показатели технологических процессов. Повышается, таким образом, эффективность работы персонала, а получаемые положительные экономические результаты не связаны с дополнительными материальными и энергетическими затратами.

Instalațiile moderne ale industriei chimice nu sînt destinate numai obținerii produselor, ci ele formează și suportul obținerii informațiilor de proces. Prin intermediul specialiștilor informațiile de proces capătă contur și, dată fiind importanța lor deosebită, li s-au statuat o formă proprie de vehiculare (brevete, know-how, licențe, asistență tehnică etc.), o legislație proprie (orientată îndeosebi spre protecția „paternității" informațiilor), limite de preț pentru comercializare, o piață din ce în ce mai largă, ele dobîndind o pondere în continuă creștere în comerțul mondial al industriei chimice.

Se apreciază că 1/3 din totalul exporturilor de produse chimice implică un comerț tehnologic — în care se regăsesc valorificate și informațiile de proces [1]. Exemplificînd pentru Europa, din 1 000 de produse noi prezentate în anul 1981, 350 s-au vîndut și cu licențe de fabricație [2].

Exportul mondial de tehnologie, la nivelul anului 1977, a totalizat 400 mrd. dolari, depășind de cîteva ori volumul cheltuielilor destinate cercetării [3].

Ing. GHEORGHE MANEA, Institutul de Economie Industrială — București

Valorificarea informațiilor din procesul tehnologic dă o replică la industria convențională (dirijată către obținerea de produse), amplifică activitatea industriei, nu necesită consumuri suplimentare de energie și materii prime, putînd înlocui astfel capitalul și, parțial, și forța de muncă, determinînd în final o eficiență economică ridicată [4].

Conturarea informației de proces

Înaintea punerii în funcțiune a unei instalații industriale, s-a achiziționat o tehnologie pentru care — de la furnizor — s-au primit documentația tehnică, referitoare la proces și la produsul finit, și de asemenea, toate informațiile necesare aplicării la scară industrială a tehnologiei, informații care formează așa-numitul know-how.

Produsul rezultat, ca urmare a acestui proces informațional, va avea caracteristicile de calitate similare celor garantate de furnizor sau preconizate de cercetător.

De la data contractării sau luării deciziei de a realiza o instalație industrială și pînă la obținerea

producției se scurge o perioadă de 1—3 ani, la care, dacă se adaugă și timpul necesar elaborării proiectelor, se poate aproxima o uzură morală ce poate atinge chiar 100% (la nivelul anilor 1980 viața tehnologiilor este cuprinsă între 6 și 8 ani [5]).

La apariția sa ca produs industrial, acesta prezintă deci, un decalaj de nivel tehnic (uzură morală) care impune cu stringență o activitate de îmbunătățire a tehnologiei, în așa fel ca produsului să i se ridice performanțele de calitate, instalației să i se mărească parametrii de eficiență, iar procesul, în ansamblul său, să devină competitiv.

Formele de organizare a îmbunătățirii procesului tehnologic sînt diferite, în funcție de tradiție și de capacitatea de a concentra forțe umane.

Una dintre formele cele mai eficiente de modernizare a tehnologiilor este OPERAREA EVOLUTIVĂ, care își propune ca instalațiile să fie astfel conduse încît să se obțină continuu informații, iar acestea, prin feed-back, să corecteze parametrii procesului și ai produselor. Procesul acesta continuu de „acordare" a instalației presupune:

— dotarea instalației cu personal specializat, din care echipa de tehnologi are rolul principal în conducerea procesului, analiza sistematică a acestuia, optimizarea parametrilor, identificarea și remedierea locurilor înguste de capacitate, perfecționarea operațiilor unitare, recuperarea subproduselor și energiilor reziduale etc.;

— asigurarea continuității în activitatea profesională a personalului, a echipei de specialiști, pentru a mări la maximum volumul informațiilor tehnice acumulate în timp;

— acces la sursele de informații tehnice din domeniu pentru a cunoaște permanent stadiul atins pe plan mondial și a face posibilă compararea rezultatelor proprii cu cele înregistrate în alte țări. Facilitarea schimbului direct de informații și idei pregătește terenul actului novator în tehnică;

— motivare socio- și psiho-profesională și climat propice desfășurării activității specialiștilor antrenați în tehnica operării evolutive, ca și întregului personal de operare și întreținere, pentru a-l face „permeabil" la procesul de instruire continuă [6], pentru asimilarea elementelor de noutate tehnică și a forma astfel premisele favorabile introducerii progresului tehnic în instalație [7];

— folosirea activității de revizie generală a instalației în scopul realizării unor modificări tehnologice, al eliminării locurilor înguste, al înlocuirii echipamentelor uzate moral. Există practica de a impune ca efectuarea reparațiilor să includă obligatoriu elemente de progres tehnic [3], pregătite minuțios înainte de oprirea instalației.

Generarea informațiilor de proces

Procesul tehnologic și produsele finite sînt strict caracterizate prin parametri de proces, a căror urmărire și menținere în limite prescrise de variație formează obiectul activității personalului de operare.

Acești parametri sînt stabiliți inițial de cercetător, care din testele efectuate pe instalații la scară mai mică a obținut gama valorilor estimate pentru concentrații, debite, temperaturi, viteze, timpi de contact etc. Aceste estimări, deși utile, reprezintă presupuneri inițiale într-un proces iterativ [8].

După punerea în funcțiune a instalației, prin analiza statistică a variației parametrilor și, mai ales, prin urmărirea corelațiilor dintre aceștia se efectuează procesul de „acordare", ca o primă etapă a optimizării finale. Aceste corelații, specifice fiecărei instalații, formează substratul informațiilor de proces; sînt vizate, îndeosebi, operațiile unitare care devin și beneficiarele imediate ale procesului de „acordare", ceea ce are ca urmare obținerea unor performanțe mai ridicate în producție.

Compararea performanțelor maxime ale operațiilor unitare, făcute pe întregul flux de fabricație conturează capacitatea de producție a instalației și pune în evidență locurile înguste ale procesului.

Elaborarea programelor de remediere a strangulărilor capacității se înscrie pe graful logic al perfecționării tehnologice și al măririi eficienței economice. Implementarea unui asemenea program conduce la iterația a II-a a reanalizării capacității de producție și pune în evidență faza tehnologică următoare, devenită critică pentru performanțele ansamblului instalației.

A putut fi astfel obținut un prim set de informații de proces, privitor la obținerea unei producții mai mari pe aceeași instalație. Se modifică, în consecință, mărimea capacității de producție, în sensul că aceasta nu mai este limitată la datele inițiale din proiect, ci nivelul ei crește continuu [8].

Al doilea set de informații se referă la calitatea produselor. Calitatea este modificată continuu, ca rezultat al perfecționării controlului calității (realizat in-line, de exemplu), al schimbării calității materiilor prime și auxiliare, al măririi sensibilității aparaturii de măsură și control, al optimizării valorilor unor parametri și al introducerii operațiilor de suprafinisare, suprarectificare, aditivare etc.

Cunoașterea continuă a cerințelor pieții, a performanțelor produselor similare (de concurență) este esențială, deoarece orientează preocupările specialiștilor către acele aspecte ale calității care sînt preponderente în sfera competitivității și care, odată atinse, marchează startul generării celui de-al doilea set de informații.

Tehnologia propriu-zisă oferă suportul celui de-al treilea set de informații, înglobînd observațiile privitoare la schimbarea tipurilor de catalizatori, a condițiilor de reacție, a randamentelor de separare sau de transformare, a modificărilor din flux ce vizează reducerea consumurilor tehnologice, creșterea productivității pe faze și operații, a posibilității de modulare și tipizare a utilajelor.

Pot avea loc schimbări de recepturi și astfel se diversifică gama produselor finite, iar în ultima perioadă de funcționare a instalației (cînd produsul se găsește în faza de declin comercial) se pot efectua experimentări — la scară industrială — pentru noi produse sau noi tehnologii.

În acest tip de informații se regăsește și activitatea creatoare a personalului specializat. Invențiile aplicate (proprii și achiziționate), procesul de difuzare a progresului tehnic, rezultatele cooperării

interdisciplinare sînt activităţi care dau o nouă dimensiune calitativă know-how-ului astfel format.

Alt set de informaţii priveşte performanţele utilajelor şi echipamentelor, ca: adaptări constructive, aspecte ale coroziunii, ale uzurii mecanice, individualizarea părţilor din instalaţie ce prezintă zone critice pentru exploatare etc.

Se urmăreşte comportarea materialelor în timp, sub solicitare statică şi dinamică, obţinîndu-se informaţii despre siguranţa în exploatare a instalaţiei, în vederea corectării coeficienţilor de siguranţă şi de garanţie utilizaţi la dimensionarea utilajelor.

Acest tip de informaţii este util sectorului de ingineering, la proiectarea noilor instalaţii şi la conceperea proiectelor de perfecţionare a utilajelor din propria instalaţie industrială.

În sfîrşit, informaţiile tehnice acumulate în timp de personalul instalaţiei, din experienţă proprie şi ca urmare a programelor de instruire, pot fi valorificate sub forma asistenţei tehnice acordate unor beneficiari care nu posedă forţă de muncă calificată caz tipic al unor ţări în curs de dezvoltare.

Pentru ţările care oferă specialişti, asistenţa tehnică reprezintă o formă superioară de valorificare a inteligenţei personalului propriu [9], justificînd astfel stabilirea unei politici naţionale de pregătire a forţei de muncă destinate — în perspectivă — asistenţei tehnice. Este cunoscută o astfel de politică în ţări, ca: Franţa, Japonia, Belgia, etc. [10].

Factori care favorizează valorificarea informaţiilor de proces

Obţinerea informaţiilor de proces şi valorificarea acestora în interiorul şi exteriorul instalaţiei industriale este urmarea unor acţiuni dirijate spre:

— asigurarea existenţei specialiştilor în instalaţie (specialişti de proces, de produs, de utilaj). Procesul de formare a specialiştilor este apreciat la 6—12 ani, în funcţie de complexitatea instalaţiilor tehnologice. Durata formării specialiştilor determină intervalul de timp, după care, se aşteaptă apariţia — spre valorificare — a informaţiilor de proces. Practica formării specialiştilor în alte instalaţii tehnologice, anterior realizării instalaţiei industriale proprii, poate reduce mult acest interval;

— organizarea corespunzătoare a colaborării dintre sectoarele de inginerie, cercetare, dezvoltare şi specialiştii din instalaţia industrială cu scopul rezolvării problemelor tehnice ridicate de practica operării evolutive, a concretizării ideilor valoroase (şi a schimbului de idei), a „formulării" informaţiilor rezultate;

— organizarea comercializării informaţiilor de proces, în toată diversitatea lor, cu crearea infrastructurii necesare acestei activităţi.

Concluzii

Instalaţiile chimice moderne facilitează obţinerea informaţiilor de proces. Prin valorificarea acestora se măreşte eficienţa economică a activităţii industriale, apare posibilitatea amortizării mai rapide a investiţiilor şi se obţin efecte favorabile asupra calităţii produselor şi performanţelor proceselor tehnologice.

Organizarea valorificării informaţiilor de proces — în cadrul activităţii sectoarelor de cercetare, dezvoltare, inginerie şi comercializare — amplifică eficienţa activităţii personalului şi determină obţinerea unor rezultate economice pozitive cu consum redus de materii prime şi energie.

Bibliografie

1. * * * Chem. Eng. News, 7 sept. 1981, p. 21.
2. * * * Informations Chimie, oct. 1981, p. 69.
3. * * * „White Papers of Japan 1980—1981", Ed. The Japan Institute of International Affairs, Tokyo, 1982, p. 187.
4. CRIŞAN, I., „Tehnologia ca sistem", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980, p. 148.
5. GRINCELI, C. P., „Planirovannia jiznevo ţikla promîşlennoi producţii", Ed. Universităţii din Leningrad, 1980, p. 13.
6. * * * Hydrocarbon Processing, iunie 1981, 60, nr. 6, p. 13.
7. SAINSSAULIEN, R. C., „L'effet de formation dans l'éntreprise", Ed. Dunod, Paris, 1981, p. 11.
8. RAMO, S. „The Management of Innovative Technological Corporation", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 239.
9. BOX, G. E., DRAPER, R. „Operarea evolutivă", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975, p. 9.
10. HERTJE, A. „Economics & Technical Change", Ed. Weidenfeld and Nicolson, Londra, 1977, p. 222.
11. TINBERGEN, J. „Restructurarea ordinii internaţionale", Ed. Politică, Bucureşti, 1978, p. 449.
12. * * * Revue de l'Institut Français du pétrole, nov./dec. 1981, nr. 6, p. 745.

Intrat în redacţie: 21.V.1986.

ALECSANDRU PAVEL
CEZARINA DASCĂLU

Calculul termotehnologic al faclelor industriale. I

C.Z.: 662

Valorificîndu-se metodele analitice ale lui Leichsenring şi a lui Kent, se cuantifică efectele termice ale faclelor industriale şi se elaborează algoritmul corespunzător privind calculul termotehnologic al faclelor respective.

Starting from the analytical methods of Leichsenring and of Kent, the thermal effects of the industrial flares are quantisized and the corresponding algorithm is worked out regarding the thermotechnological calculation of the respective flares.

С помощью аналитического метода Лэйъсенринга и Кента определяется термический эффект промышленных факлов и разрабатывается соответствующий алгоритм для термотехнологического расчета факлов.

La amplasarea şi instalarea faclelor industriale, trebuie respectate riguros distanţele de securitate corespunzătoare, astfel ca personalul muncitor şi echipamentul instalaţiilor tehnologice să fie protejate împotriva radiaţiei termice, fără blocarea inutilă a terenului preţios [17]. Cu excepţia faclelor centrale ale unor mari complexe tehnologice industriale, instalaţiile de faclă se amplasează pe coloanele, turnurile sau scheletele metalice înalte ale instalaţiilor tehnologice pe care le deservesc [16]. De fiecare dată, însă, pentru determinarea distanţelor minime faţă de diferite obiecte, se aplică metode de calcul deduse pe baza efectului termic al flăcării faclei, efectul respectiv fiind dependent de căldura rezultată din arderea gazelor de faclă, de lungimea flăcării, de acţiunea vîntului, de echilibrul termic cu obiectele învecinate etc.

Evident, pentru cuantificarea efectului termic asupra vecinătăţilor de sub flacăra faclei interesează în primul rînd şi numai termoiradiaţia dată de flacără, transferul termic prin convecţie şi prin termoconductivitate putîndu-se neglija [2, 9, 10, 12, 16, 22 etc.]. Din păcate, evaluarea prin calcul, folosind legea lui Stefan-Boltzmann, sau altă lege specifică a radiaţiei termice a flăcării faclei implică mari dificultăţi şi imprecizie, întrucît determinarea exactă a temperaturii flăcării nu este posibilă, iar variaţia temperaturii respective, oricît de mică, influenţează mult fluxul energetic datorit radiaţiei termice.

De aceea, în continuare, efectele şi implicaţiile termice ale faclelor industriale se vor studia — independent şi comparativ — prin trei metode: 1) *metoda analitică a lui Leichsenring* [12], ale cărei formule de calcul au fost deduse pe baza căldurii de combustie a gazelor arse la faclă, căldura respectivă fiind bine definită; 2) *metoda analitică a lui Kent* [9, 10], ale cărei formule de calcul sînt bazate pe legea lui Stefan-Boltzmann, valorificînd, deci, una dintre legile fundamentale ale radiaţiei termice; 3) *metoda grafoanalitică a lui Tan* [22, 23], cu fudamentare hibridă. Într-o manieră proprie, modalităţile de studiu corespunzătoare metodelor Kent şi Tan sînt redate primitiv şi în lucrarea de sinteză a lui Evans [2].

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti, Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petroliere.
Ing. CEZARINA DASCĂLU, Combinatul Petrochimic — Borzeşti.

Metoda analitică a lui Leichsenring

Calculul termic. Baza de calcul a acestei metode, aplicabile numai în condiţiile *faclelor cu flăcări luminoase (cu fum)*, o constituie următoarele formule clasice:

$$q_f = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi R_f^2} \quad \text{sau} \quad q_f = \frac{\varepsilon Q_f}{4\pi R_f^{3/2}} \tag{1,2}$$

în care:

$$Q_f = G_V q_{tr}; \qquad \varepsilon_f = \varepsilon\sqrt{R_f}; \qquad \varepsilon = \varepsilon_f R_f^{-1/2}; \tag{3,4,5}$$

$$q_0 = c_0\left[\left(\frac{T_0}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_a}{100}\right)^4\right] + \underbrace{+\,1{,}163\,(5{,}3 + 3{,}6w_v)(T_0 - T_a)}_{\text{în W/m}^2}; \tag{6}$$

$$\varepsilon_f = \frac{4\pi R_f^2}{Q_f}(q_0 - q_p); \tag{7}$$

$$\varepsilon = \frac{4\pi R_f^{3/2}}{Q_f}(q_0 - q_p), \tag{8}$$

formula (6) fiind valabilă şi, deci, aplicabilă pentru $w_v \leqslant 5$ m/s, w_v exprimîndu-se în m/s, iar T_0 şi T_a — în K.

Pentru calculul emisivității flăcării ε_f, Leichsenring mai menționează următoarele formule:

— după Kent [9], cu q_{tr} exprimat în BTU/FT³·(STD) → 1 BTU/FT³. (STD) = 8,905 kcal/m_N^3 = = 37 279 J/m_N^3;

$$\varepsilon_f = 0{,}20 \sqrt{\frac{q_{tr}}{900}}; \tag{9}$$

— după Schwanecke [27] și Tan [22]:

$$\varepsilon_f = 0{,}048 \sqrt{M_g}; \tag{10}$$

— după Reed [19]:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_f (q_{tr}/C_a). \tag{11}$$

Practic, formulele (1) — (8) s-au verificat pentru o faclă existentă la Uzinele Chimice din Leuna (R. D. Germană), constatîndu-se o bună concordanță între datele calculate pe cale analitică (teoretice) și cele practice (înălțimea coșului faclei → 25 m, debitul de volum al gazelor la faclă → 11 500 m_N^3/h, q_{tr} = = 13 400 kcal/m_N^3 = 56,106 MJ/m_N^3, compoziția gazelor de faclă → 55,8 % vol. hidrocarburi și 41,8 % vol. hidrogen, fără amestec de aer).

Potrivit lucrărilor [9, 19, 20], citate de către Leichsenring, la dimensionarea și amplasarea faclelor industriale în R. D. Germană, *criteriile de securitate tehnică* sînt următoarele:

1) densitatea maximă a fluxului energetic, care poate fi suportată de către oameni, pe timp scurt, este de 3 000 kcal/(m²·h) = 3 489 W/m², cu condiția ca persoanele în cauză să se poată autoevacua din zona periculoasă în maximum 30 s (este numai cazul faclelor de avarie);

2) obiectele, chiar metalice, aflate în apropierea faclei, suportă o temperatură de maximum 60°C, ceea ce corespunde unei densități a fluxului energetic de q = 400 kcal/(m²·h) = 465,2 W/m² (în condițiile unei funcționări de durată), dacă sînt vopsite cu bronz de aluminiu; cînd se prevăd ecrane/paravane metalice de protecție antitermoiradiantă, se pot admite chiar valori q mai mari;

3) la solul din jurul coșului de faclă, densitatea fluxului energetic $q_T \leqslant$ 300 kcal/(m²·h) = 348,9 W/m², în decurs de 20 . . . 30 min.;

4) la nominalizarea densității maxime permise a fluxului energetic, trebuie considerate și fluidele care sînt vehiculate prin sau depozitate în obiectele sau utilajele din apropierea faclei, pentru ca temperatura maximă a suprafeței termoiradiate să fie sub cea corespunzătoare de inflamabilitate sau cel puțin sub așa-numitul punct de autoaprindere al fluidului dat;

5) acordarea unei atenții deosebite acoperișurilor clădirilor din apropierea faclei, în special dacă acestea au o izolație din bitum;

6) distorsionarea sau devierea flăcării faclei sub acțiunea vîntului nu trebuie luată în considerație; compararea mai multor variante studiate a dovedit că flacăra verticală ($w_v \to 0$) reprezintă cazul cel mai defavorabil, deoarece, sub influența acțiunii vîntului, pierderea de căldură a obiectului termoiradiat se amplifică mai mult decît s-ar intensifica efectul termoiradierii flăcării ca urmare a apropierii sale — cauzate de devierea flăcării — de obiectul respectiv.

Calculul tehnologic. Lungimea L, în m, a *flăcării verticale* se calculează cu următoarea formulă (valabilă pentru $Fr < 3{,}5 \cdot 10^4$) [5, 21, 26]:

$$L = 0{,}9D(1 + G_{aV}) \sqrt{\frac{M_a T_f}{M_g T_g}}\, Fr^{0{,}2}, \tag{12}$$

distanța Z de la centrul flăcării verticale pînă la capul de ardere al coșului de faclă, adică pînă la planul orificiului arzătorului de faclă, este [14]:

$$Z = 0{,}5L, \tag{13}$$

iar unghiul de deviație β al flăcării faclei, față de normala la suprafața solului, datorit acțiunii vîntului, se determină cu formula [5]:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\rho_a w_{vf}^2}{\rho_f w_f^2}, \ (\to \beta), \tag{14}$$

valabilă pentru $w_{vf} = (1{,}3 \ldots 1{,}5)\, w_v$, corespunzător la faclele cu înălțimea coșului $H = 50 \ldots 100$ m și pentru:

$$w_f = \frac{6{,}4 w_g D}{Z} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_a}}. \tag{15}$$

Raza R_f, în m, din formulele (1,2), are următoarea expresie de calcul:

$$R_f = \sqrt{(H + Z\cos\beta - h)^2 + (l_0 \pm \sqrt{Z^2 \sin^2 \beta})^2}. \tag{16}$$

În calculele practice, temperatura medie ($t_f = T_f -$ — 273,15) a flăcării faclei se poate lua egală cu 1 600°C, iar temperatura teoretică a aceleiași flăcări, corespunzătoare regimului de disociere, este de 2 000°C.

Metoda analitică a lui Kent

Fundamentarea calculului termic. Considerîndu-se legea lu Stefan-Boltzmann, în formularea corespunzătoare radiatorului integral (corpului negru), după substituirea valorii numerice a coeficientului de radiație c_0 și operarea înlocuirii $T \to T_f$, se obține:

$$q_0 = 5{,}67 \left(\frac{T_f}{100}\right)^4, \quad [\mathrm{W/m^2}] \tag{17}$$

respectiv:

$$q_0 = 4{,}96 \left(\frac{T_f}{100}\right)^4. \quad [\mathrm{kcal/(m^2 \cdot h)}] \tag{18}$$

În ipoteza modelului fizic al *termoiradiației sferice*, cu R_f — raza medie (în m) a sferei corespunzătoare, la periferia căreia dispare efectul radiant al flăcării faclei, rezultă:

$$4\pi R_f^2 q_0 = Q_f, \tag{19}$$

deci:

$$q_0 = \frac{Q_f}{4\pi R_f^2}. \tag{20}$$

Pentru $T_f = 2\,273$ K [17], din (17), (18) şi (20) se obţine:

$$R_f = \sqrt{\frac{Q_f}{4\pi \cdot 5{,}67(T_f/100)^4}} = \frac{Q_f^{0,5}}{4\,361}, \qquad (21)$$

cu Q_f exprimat în W, respectiv:

$$R_f = \sqrt{\frac{Q_f}{4\pi \cdot 4{,}96(T_f/100)^4}} = \frac{Q_f^{0,5}}{4\,079}, \qquad (22)$$

cu Q_f exprimat în kcal/h.

Evident, fluxul energetic superficial efectiv sau real q_f al flăcării faclei va reprezenta numai o anumită fracţiune din cel total sau teoretic q_0, astfel că [17]:

$$q_f = \varepsilon_f q_0 = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi R_f^2} < q_0, \qquad (23)$$

cu $\varepsilon_f < 1$, regăsindu-se formula (1).

La o distanţă radială (în spaţiul sferic al modelului fizic considerat pentru radiaţia termică a flăcării faclei) $x_f < R_f$, faţă de centrul flăcării, se poate scrie următoarea egalitate evidentă: $4\pi x_f^2 q_{fx} = 4\pi R_f^2 q_f$, din care rezultă:

$$q_{fx} = q_f \left(\frac{R_f}{x_f}\right)^2 = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi x_f^2}. \qquad (24)$$

Căldura radiată de flacăra faclei este absorbită parţial de către atmosfera înconjurătoare (fracţia f_a) şi parţial de către obiectele din preajmă (fracţia disponibilă f_d), prin urmare, fluxul energetic superficial disponibil q_d al flăcării faclei va fi:

$$q_d = q_{fx} - f_a q_{fx} = q_{fx}(1 - f_a) = \frac{(1 - f_a)\,\varepsilon_f Q_f}{4\pi x_f^2}. \qquad (25)$$

Introducîndu-se notaţia:

$$\varepsilon_t = (1 - f_a)\,\varepsilon_f, \qquad (26)$$

rezultă:

$$q_d = \frac{\varepsilon_t Q_f}{4\pi x_f^2}. \qquad (27)$$

Considerînd schema de calcul redată în figura 1 şi valorificată ca atare de K e n t într-o abordare primară [9], H a j e k şi L u d w i g [6] au obţinut o formulă identică structural cu (27), pentru emisivitatea ε_t recomandînd valorile indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

EMISIVITATEA TOTALĂ A FLĂCĂRII FACLEI [1, 9, 10]

Gazele arse la faclă	ε_t
Hidrocarburi*	0,40
Propan ($m = 44$)	0,33
Metan ($m = 16$)	0,20

* Masa moleculară $m = m_g = M_g$ a hidrocarburilor gazoase este mare [16].

Referitor la emisivitatea totală a flăcării, în general, Z a b e t a k i s şi B u r g e s s [25] menţionează intervalul valoric $\varepsilon_t = 0{,}10 \ldots 0{,}30$.

Potrivit lui K e n t, determinarea prin calcul a emisivităţii totale $\varepsilon_t (\leftarrow \varepsilon_f)$ se poate face cu formula,

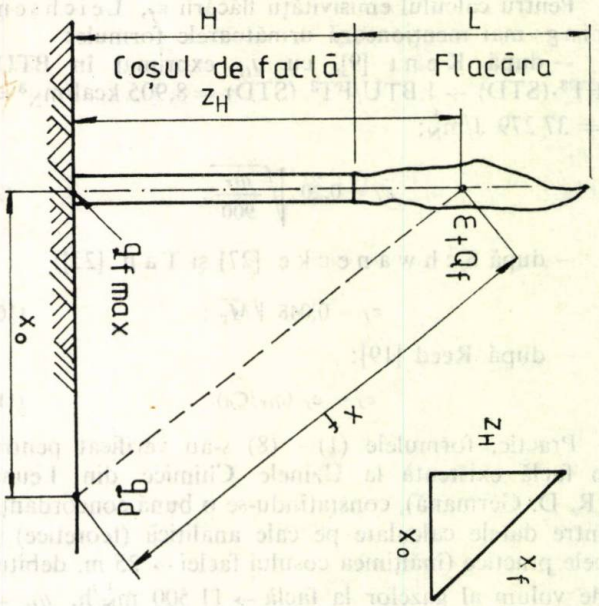


Fig. 1. Schema de calcul a lui K e n t, în abordarea primară. pentru facla cu descărcare în atmosfera liniştită (fără vînt) [9],

(9), corespunzătoare condiţiilor standard (presiunea absolută → 14,7 psia = 1,013 bar abs, temperatura → 60°F = 15,6°C), în care q_{tr}, respectiv $q_{tr} \rightarrow q'_{tr}$, are expresia:

— pentru hidrocarburi:

$$q_{tr} = 50\,m + 100; \qquad [\text{BTU/ft}^3 \cdot (\text{STD})] \qquad (28)$$

— pentru amestecuri de gaze:

$$q'_{tr} = \sum n q_{tr}. \qquad [\text{BTU/ft}^3 \cdot (\text{STD})] \qquad (29)$$

Pentru determinarea prin calcul a mărimii Q_f, în condiţiile arderii la flaclă a unor amestecuri de gaze, K e n t recomandă formula:

$$Q_f = G_M q_{tr} \frac{379}{m}, \qquad (30)$$

în care G_M se exprimă în LB./HR·(1 LB·/HR· = = 0,454 kg/h), Q_f obţinîndu-se în BTU/HR·(1 BTU/HR· = 0,293 W = 0,252 kcal/h).

Emisivitatea flăcării neluminoase a faclelor fără fum. După cum se cunoaşte din pregătirea inginerească fundamentală, emisivitatea flăcării este dependentă, în general, de compoziţia gazelor combustibile trimise la faclă şi de gradul preamestecării lor cu aerul. Pentru hidrocarburile gazoase date la faclă, în condiţiile flăcării *neluminoase* (indice *n*), produsele de combustie sînt bioxidul de carbon (indice *c*), apa-vapori (indice *a*) şi azotul (indice *N*), deci:

$$\varepsilon_{fn} = \varepsilon_c + \varepsilon_a - \Delta\varepsilon, \qquad (31)$$

aici $\Delta\varepsilon$ cumulînd corecţiile de emisivitate privind suprapunerea spectrală a CO_2 şi H_2O. Ca produs de combustie, azotul gazos (ε_N) nu se consideră — conform lucrării binecunoscute a lui M c A d a m s [13] — ca avînd contribuţie la emisivitatea flăcării de gaze*.

* Gases with symetrical molecules, hydrogen, oxygen, nitrogen, etc., have been found not to show absorption bands in those wave length regions of importance in radiant-heat transmission at temperatures met in industrial practice (citat din [13]).

Reacția de combustie a hidrocarburilor gazoase, arse complet în aer, se poate reda — generalizat — astfel: (GAZE) + (AER) → (CO_2) + (H_2O) + (N_2). Considerînd aerul ca fiind alcătuit din 20% O_2 și din 80% N_2, rezultă: (AER) = 0,2 O_2 + 0,8 N_2 sau 5 (AER) = 1 (O_2 + 4 N_2), astfel că [întrucît B (AER) → B (O_2 + 4 N_2)]:

$$A\,(\text{GAZE}) + B\,(O_2 + 4N_2) \rightarrow C\,(CO_2) + D\,(H_2O) + E\,(N_2), \tag{32}$$

aici A, B, C, D și E fiind așa-numiții *coeficienți ai reacției de combustie*. Pentru $A = 1$ (convențional), coeficienții $B, \ldots,$ E au valorile din tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENȚILOR DE REACȚIE (PENTRU A = 1), CORESPUNZĂTOARE COMBUSTIEI COMPLETE [10]

Mediul gazos	Coeficientul de reacție			
	B	*C*	*D*	*E*
H_2	0,5	0	1	2
CH_4	2	1	2	8
C_2H_2	2,5	2	1	10
C_2H_4	3	2	2	12
C_2H_6	3,5	2	3	14
C_3H_6	4,5	3	3	18
C_3H_8	5	3	4	20
C_4H_8	6	4	4	24
C_6H_{14}	9,5	6	7	38

În circumstanțele unui amestec gazos carburant *multicomponent*, dat la faclă, coeficienții de reacție rezultanți, pentru produsele de combustie, se determină prin multiplicarea fracțiilor lor molare (corespunzătoare fiecărui component → n_c, n_a, n_N) cu coeficientul de reacție respectiv din tabelul 2. Evident, suma rezultatelor (pe produse) va reprezenta totalul ($N \rightarrow N_c$, N_a, N_N) al molilor pentru fiecare produs de combustie, astfel că:

$$N_c = \sum n_c C; \quad N_a = \sum n_a D; \quad N_N = \sum n_N E. \tag{33}$$

(pentru CO_2) (pentru H_2O) (pentru N_2)

O modalitate de determinare a emisivității pentru bioxidul de carbon și pentru vaporii de apă a fost transpusă grafic de către Mc Adams [13] (fig. 2,3).

Potrivit ecuației lui Clapyeron, pentru gazele arse în atmosferă deschisă rezultă: $pV = NRT$. Dacă presiunile parțiale se exprimă în atm., respectiv în bar, atunci se poate scrie (indice t pentru total):

$$p_t = p_c + p_a + p_N = 1 \text{ atm. (bar)} \tag{34}$$

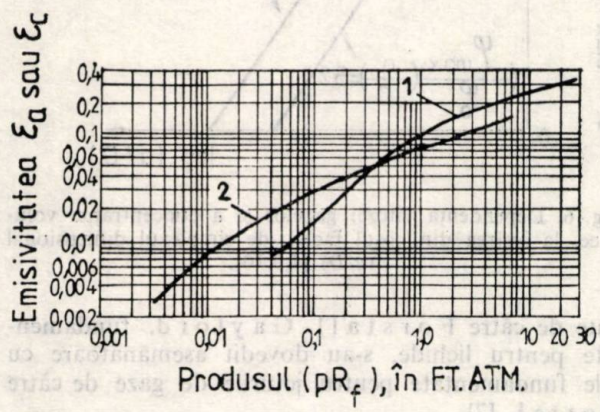


Fig. 2. Emisivitatea vaporilor de apă *(curba 1)* și a bioxidului de carbon *(curba 2)* la temperatura medie a flăcării de circa 2 000°C [13]:

p — presiunea parțială a mediului gazos considerat ($p_c \rightarrow CO_2$ sau $p_a \rightarrow$ → H_2O-vapori), în atm. (1 atm. = 0,981 bar); R_f — v. formula (19), în ft. (1 ft. = 0,305 m).

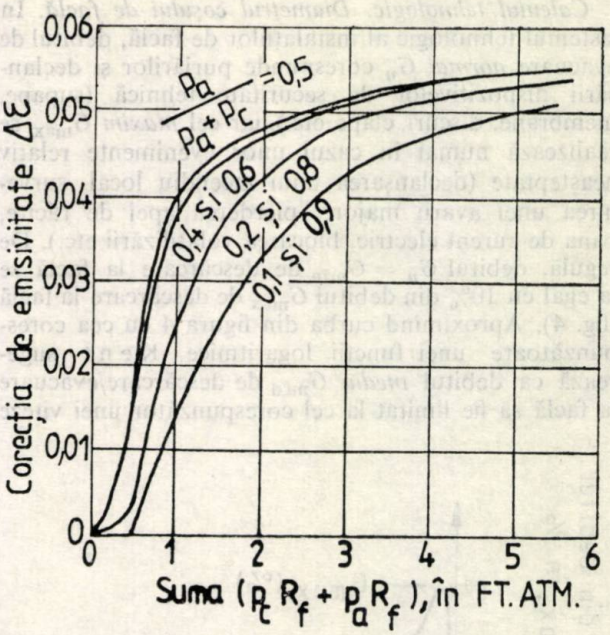


Fig. 3. Corecția de emisivitate ($\Delta\varepsilon$), privind suprapunerea spectrală, pentru vaporii de apă și bioxidul de carbon [13].

Obs. Notațiile și unitățile de măsură sînt cele din figura precedentă.

și:

$$N_t = N_c + N_a + N_N = \sum n_c C + \sum n_a D + \sum n_N E, \tag{35}$$

deci:

$$\frac{p_c}{p_t} = \frac{N_c}{N_t} \xrightarrow{p_t = 1 \text{ atm. (bar)}} p_c = \frac{N_c}{N_t}; \tag{36}$$

$$\frac{p_a}{p_t} = \frac{N_a}{N_t} \xrightarrow{p_t = 1 \text{ atm (bar)}} p_a = \frac{N_a}{N_t}. \tag{37}$$

Operînd cu mărimile obținute (pR_f) → (p_cR_f) și (pR_f) → (p_aR_f) în figurile 2 și 3, rezultă direct emisivitatea ε_c sau ε_a a flăcării *neluminoase* (fără fum) și, de asemenea, corecția corespunzătoare de emisivitate ($\Delta\varepsilon$).

În final, se obține (formula 26):

$$\varepsilon_{tn} = (1 - f_a)\,\varepsilon_{fn}. \tag{38}$$

Emisivitatea flăcării luminoase a faclelor cu fum. Material, fracțiunea reprezentînd gazele rămase nearse la faclă, sub formă de fum (așa-numitele particule de carbon → funingine, indice f), amplifică emisivitatea flăcării corespunzătoare și dacă prin f_f se notează fracția masică a gazelor respective (care,deci, formează fumul), cu emisivitatea lor ε_f, atunci emisivitatea netă a flăcării luminoase (indice l) va fi:

$$\varepsilon_{fl} = \varepsilon_{fn}(1 - f_f) + \varepsilon_f f_f, \tag{39}$$

astfel că (formula 26):

$$\varepsilon_{tl} = (1 - f_a)\,\varepsilon_{fl} = (1 - f_a)[\varepsilon_{fn}(1 - f_f) + \varepsilon_f f_f]. \tag{40}$$

Pentru gazele care, atunci cînd sînt trimise la faclă, nu conțin în suspensie particule solide sau particule fine de lichid, valoarea maximă a concentrației de fum (funingine) $f_{f\,\max}$ se atinge în circumstanțele lipsei de preamestecare a lor cu aerul, rezultînd [9]:

$$f_f = f_{f\,\max}\left[1 - \frac{G_{aer}/G_M}{(G_{aer}/G_M)_f}\right].$$

Evident, pentru un amestec stoichiometric „aer — gaze de faclă" se obține $f_f = 0$.

Calculul tehnologic. Diametrul coşului de faclă. În sistemul tehnologic al instalaţiilor de faclă, debitul de evacuare *normal* G_n corespunde purjărilor şi declanşării dispozitivelor de securitate tehnică (supape, membrane, discuri, clape etc.), iar cel *maxim* G_{max} se realizează numai în cazul unor evenimente relativ neaşteptate (declanşarea unui incendiu local, survenirea unei avarii majore, pierderea apei de răcire, pana de curent electric, blocarea volatilizării etc.). De regulă, debitul $G_n = G_{min}$ de descărcare la faclă se ia egal cu 10% din debitul G_{max} de descărcare la faclă (fig. 4). Aproximînd curba din figura 4 cu cea corespunzătoare unei funcţii logaritmice, K e n t sugerează ca debitul *mediu* G_{med} de descărcare/evacuare la faclă să fie limitat la cel corespunzător unei viteze

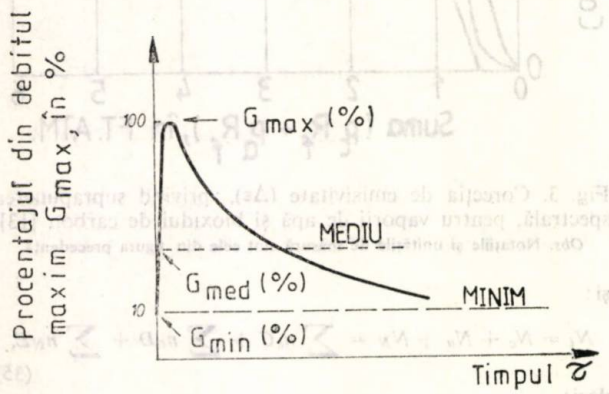


Fig. 4. Curba tipică privind regimul de descărcare la faclă [10].

a gazelor, de-a lungul coşului de faclă, egale cu 0,2 w_s (fig. 9 în [17]). Mai departe, aproximînd debitul *maxim efectiv* $G'_{max} = G_{med} \ll G_{max}$, în lungul coşului de faclă, cu cel obţinut ca o *medie logaritmică*, rezultă:

$$G_{med}\ (\text{în } \%) = \frac{G_{max} - G_{min}}{\ln \frac{G_{max}}{G_{min}}} = \frac{100 - 10}{\ln \frac{100}{10}} =$$

$$= 39{,}09\% \rightarrow 40\%,$$

ceea ce permite definirea vitezei tehnologice *maxime* (în m/s) prin coşul de faclă ca avînd valoarea:

$$w_{max} = \frac{0{,}2\ w_s}{0{,}4} = 0{,}5\ w_s. \qquad (41)$$

Cum descărcarea prin faclă se face în aerul atmosferic, efectul de jet al acestei din urmă viteze se regăseşte — la ieşirea din coşul faclei — prin aşa-zisa înălţare cu distanţa a (înălţimea zonei de amestecare) a bazei flăcării deasupra gurii de evacuare a coşului (fig. 5, b fiind distanţa radială faţă de axa jetului). Se asigură, astfel, preamestecarea aerului atmosferic cu gazele de faclă, ceea ce ameliorează combustia la faclă şi scurtează flacăra.

Problema amestecării *rezultante* a unui fluid în masa altui fluid, ca urmare a unui efect de jet, s-a studiat de către F o r s t a l l şi G a y l o r d [3], care au corelat mărimile cinetice $w = w_g$ şi φ cu înălţimea zonei de amestecare, respectiv cu distanţa a faţă de planul orizontal al gurii de evacuare a coşului de faclă (fig. 5,6). De remarcat că rezultatele evidenţiate de către F o r s t a l l - G a y l o r d, fundamentate pentru lichide, s-au dovedit asemănătoare cu cele fundamentate pentru jeturile de gaze de către H o t t e l [7].

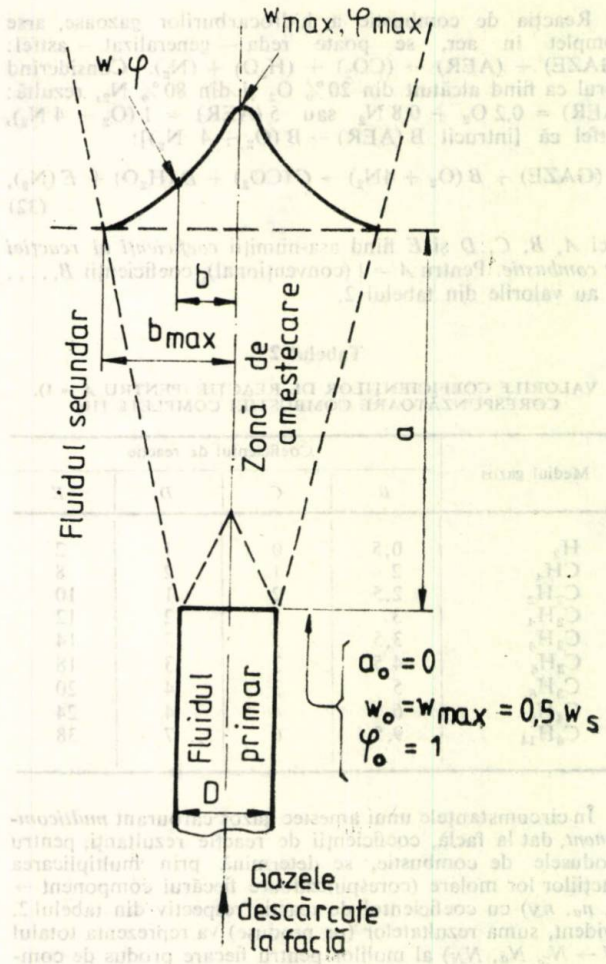


Fig. 5. Modelul fizic al descărcării prin faclă, cu amestecare de aer, în condiţiile efectului de jet [9, 10].

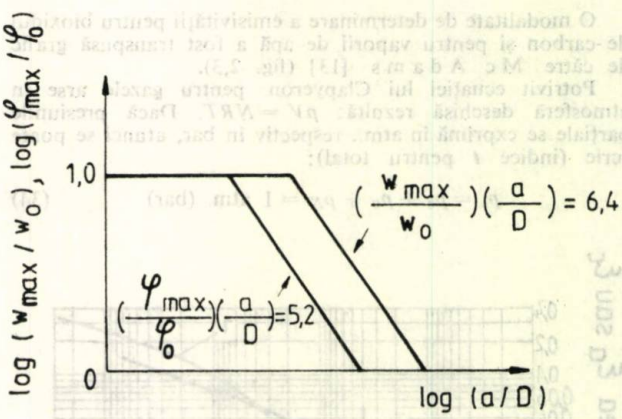


Fig. 6. Dependenţa vitezei gazelor şi a concentraţiei volumice, la ieşirea din coşul faclei, de simplexul dimensional (a/D) [4,9,10].

F o r s t a l l şi G a y l o r d au aproximat profilurile mărimilor cinetice w şi φ (fig. 5) prin funcţii trigonometrice cosinusoidale, valorile *medii* corespunzătoare obţinîndu-se prin multiplicarea cu $(\pi/4)$

a valorilor maxime conjugate. Drept urmare, în conformitate cu figura (6), rezultă:

pentru viteză ($w = w_g$) *pentru fracția volumică* (φ)

$$\left(\frac{w_{max}}{w_0}\right)\left(\frac{a}{D}\right) = 6{,}4; \qquad \left(\frac{\varphi_{max}}{\varphi_0}\right)\left(\frac{a}{D}\right) = 5{,}2; \quad (42)$$

$$w_a = \frac{\pi}{4} w_{max} \leq 0{,}2\, w_s; \qquad \varphi_a = \frac{\pi}{4} \varphi_{max};$$

$$\frac{4}{\pi}\frac{w_a}{w_0}\frac{a}{D} = 6{,}4; \qquad \frac{4}{\pi}\frac{\varphi_a}{\varphi_0}\frac{a}{D} = 5{,}2;$$

$$a = \frac{6{,}4\,\pi D}{4}\frac{w_0}{w_a}; \qquad a = \frac{5{,}2\,\pi D}{4}\frac{\varphi_0}{\varphi_a};$$

$$\frac{w_0}{w_a} = \frac{0{,}5\, w_s}{0{,}2\, w_s} = 2{,}5; \qquad \varphi_a = \frac{5{,}2\,\pi\varphi_0 D}{4a}; \quad (43)$$

$$a = 12{,}57\, D; \xrightarrow{\text{(intrucit } \varphi_0 = 1)} \varphi_a = 0{,}325, \quad (44)$$

simplexul $(w_0/w_a) = 2{,}5$ constituind un *indicator (criteriu) principal de proiectare.*

Fracția volumică a gazelor combustibile φ_a fiind dată (formula 43), la punctul de inflamare (cu $w_a = 0{,}2\, w_s$), ea se „amestecă" cu aerul având fracția volumică $(1 - \varphi_a)$, deci:

$$\frac{G_M}{G_{aer}} = \frac{m_g \varphi_a}{28{,}9(1 - \varphi_a)}, \quad (45)$$

unde 28,9 este masa moleculară a aerului atmosferic. Cum $D = D_a$, aici D_a fiind diametrul (curent) la baza flăcării faclei, din considerente de proiectare ($\varphi_a = 0{,}325$; $1 - \varphi_a = 0{,}675$), rezultă:

$$\frac{G_M}{G_{aer}} = \frac{0{,}325\, m_g}{28{,}9 \cdot 0{,}675} = 0{,}0167\, m_g. \quad (46)$$

Potrivit lui H o t t e l [7], există următoarea dependență liniară: $L/D = 150\ (G_M/G_{aer})$, pentru $D \to D_a$ obținîndu-se:

$$L = 2{,}55\, m_g D_a \quad (47)$$

și, dacă se ține seama de egalitatea evidentă (cu w_a în m/s):

$$G_{ag} = G_M + G_{aer} = \left(\pi D_a^2/4\right) w_a \varrho_{ag}.$$

în kg/s, rezultă:

$$D_a = \left[\frac{4(G_M + G_{aer})}{\pi w_a \varrho_{ag}}\right]^{1/2} = 1{,}128\left(\frac{G_M + G_{aer}}{w_a \varrho_{ag}}\right)^{1/2},$$

respectiv:

$$D_a = 1{,}128\, G_M \left(\frac{1 + \dfrac{1}{0{,}0167\, m_g}}{w_a \varrho_{ag}}\right)^{1/2}. \quad (48)$$

Având în vedere debitul G_{ag} în kg/h și viteza w_a în m/s, în lucrarea [10] se menționează formula:

$$D_a = \frac{1}{30}\left[\frac{G_M + G_{aer}}{\pi w_a \varrho_{ag}}\right]^{1/2} = 0{,}0188\left(\frac{G_M + G_{aer}}{w_a \varrho_{ag}}\right)^{1/2},$$

care, ca rezultat numeric, este identică cu formula (48).

NOTAȚII

D, D_a, d_f reprezintă diametrul tehnologic al coșului de flacără, respectiv diametrul tehnologic al capului de ardere (arzătorului) al coșului faclei sau diametrul gurii de evacuare a aceluiași coș, m

H — înălțimea coșului de flacără, m

L — lungimea (înălțimea) efectivă a flăcării faclei, respectiv lungimea (înălțimea) flăcării deasupra coșului de flacără, m

R_f — raza sferei cu centrul în cel al flăcării și cu periferia pînă la un obiect dat, m

$x_f \leq R_f$ — distanța radială curentă (în spațiul sferic al modelului fizic considerat pentru radiația termică a flăcării faclei) față de centrul flăcării, m

x_0, x_0' — distanța radială la sol față de axa verticală a coșului de flacără, m

Z — distanța de la centrul flăcării verticale pînă la capul de ardere al coșului faclei, respectiv pînă la planul orificiului arzătorului de flacără, m

z_H, z_H' — înălțimea pe verticală, față de sol, a centrului flăcării faclei, m

a — înălțimea zonei de amestecare a flăcării faclei, respectiv distanțarea pe verticală a bazei flăcării faclei — ca urmare a efectului de jet — față de planul orizontal al gurii de evacuare a coșului de flacără, m

h — înălțimea obiectelor învecinate coșului de flacără, m

l_0 — distanța (la sol) de la obiectele învecinate pînă la axa verticală a coșului de flacără, m

D_{vf}, D_{vf}', D_{vf}'', D_0 — diametrul tehnologic al vaselor (goale, fără lichid) de flacără, respectiv al separatoarelor și gărzilor hidraulice de facliă, m

D_p — diametrul particulelor de lichid, m

L_{vf} — lungimea (înălțimea) vaselor de flacără cilindrice, m

$A_f = \pi d_f^2/4 = \pi D^2/4$ — aria secțiunii transversale tehnologice a capului de ardere al coșului faclei, de regulă egală cu cea corespunzătoare coșului propriu-zis, m²

$A_{vf} = \pi D_{vf}^2/4$ — aria secțiunii transversale tehnologice a vaselor de flacără, m²

V — volumul gazelor, m³

$w_g = w$ — viteza gazelor de flacără la orificiul capului de ardere (cu diametrul D), m/s

w_f — viteza gazelor de flacără în centrul flăcării, m/s

w_{ef}, w_{max} — viteza de evacuare la flacără a vaporilor de hidrocarburi, respectiv viteza tehnologică maximă prin coșul de flacără, m/s

w_a — viteza medie a gazelor (vaporilor) de flacără la distanța a de gura coșului faclei, m/s

$(w_0/w_a) = 2{,}5$ — indicatorul (criteriul) cinetic principal de proiectare

w_v, w_{vf} — viteza vîntului în dreptul obiectului iradiat termic, respectiv în dreptul coșului de flacără, m/s

$w_s = (\gamma RT/G)^{1/2} = (\gamma RT/M)$ — viteza sunetului în mediul gazos considerat (gaze de flacără), m/s

w_e — viteza de autoevacuare prin fugă a oamenilor, m/s

$g = 9{,}80665$ m/s² — accelerația gravitației (valoarea exactă — prin convenție internațională, STAS 2848-72)

τ_e — durata de expunere (pentru oameni) la radiația termică a flăcării deschise, s

$T_f, T = T_g = T_v$ — temperatura termodinamică a flăcării faclei (valoarea medie) și, respectiv, a gazelor sau vaporilor de hidrocarburi care se dau la flacără, K

T_0, T_a — temperatura termodinamică a suprafeței obiectelor (din vecinătate) termoiradiate și, respectiv, a aerului atmosferei înconjurătoare, K

$t_v = t_g$ — temperatura vaporilor de hidrocarburi (gazelor) care se dau la flacără, °C

t_f — temperatura flăcării faclei, °C

p, p_t, p_c, a, N — presiunea, în general, în N/m², presiunea totală, în bar și, respectiv, presiunile parțiale

ale produselor de combustie → bioxidului de carbon, apei-vapori și azotului, bar

p_{va} — presiunea absolută a vaporilor de hidrocarburi (gazelor) care se dau la faclă, bar

ρ_a, $\rho_g = \rho_v$ — densitatea aerului atmosferei înconjurătoare și, respectiv, a gazelor sau vaporilor de hidrocarburi care se descarcă la faclă, kg/m³

ρ_{ag}, ρ_f — densitatea amestecului de gaze combustibile și aer, la ieșirea din coșul faclei, respectiv a gazelor/vaporilor de faclă în centrul flăcării, kg/m³

ρ_l — densitatea lichidului (fracțiunii lichide) care se separă din vaporii/gazele ce se evacuează la faclă, kg/m³

γ c_p/c_V, $\gamma_v \approx 1{,}2$ — raportul (simplexul) căldurilor masice, respectiv exponentul adiabatic, în general și cel corespunzător gazelor/vaporilor de hidrocarburi evacuați prin faclă

N, N_t, $N_{c,\ a,\ N}$ — numărul molilor de gaze/vapori de hidrocarburi, numărul total al molilor de produse de combustie și numărul molilor pentru fiecare produs de combustie în parte → bioxid de carbon, apă-vapori și azot, mol

n, $n_{c,\ a,\ N}$ — fracția molară, în general și fracția molară corespunzătoare fiecărui component (bioxid de carbon, apă-vapori și azot) al produselor de combustie

φ, φ_0, φ_{max}, φ_a — fracția volumică corespunzătoare a gazelor combustibile la faclă

$M = m$, M_a, $M_g = m_g = M_v = m_v$ — masa moleculară sau molară, în general, masa molară a aerului atmosferei înconjurătoare și masa molară a vaporilor de hidrocarburi/gazelor care se dau la faclă, kg/kmol

$M_{HC} = M_v$, M_{GP} — masa moleculară a vaporilor de hidrocarburi/hidrocarburilor gazoase, respectiv, masa moleculară a gazelor de purjare a coșului faclei

$G = gM$, G_v — greutatea moleculară, în general și greutatea moleculară a vaporilor de hidrocarburi care se dau la faclă

$G_M = G_{HC}$, G_V — debitele de masă (masic) și de volum (volumic) ale amestecului de gaze/vapori care se evacuează prin faclă, în kg/h și, respectiv, în m^3_N/h

$G_n = G_{min}$, G_{med}, G_{max}, G'_{max} — debitele de evacuare (descărcare) prin faclă normal (minim), mediu (mediu logaritmic), maxim și maxim efectiv, kg/h sau m^3_N/h

G_{ag} — debitul amestecului de gaze combustibile și aer, la ieșirea din coșul faclei, kg/h

G_{Mcf} — debitul masic de vapori (gaze) la faclă, kg/h, pentru fiecare m² de arie a secțiunii transversale tehnologice a vasului (recipientului) de faclă orizontal, kg/(m²·h)

G_{aer}, G_{abur}, G_{GP} — debitele (masice sau volumice) de aer la coșul faclei, de abur la coșul faclei și de gaze (inerte sau combustibile) de purjare la coșul faclei, kg/h sau m^3_N/h

G_{aV} — consumul unitar teoretic al aerului de combustie la coșul faclei, kg/kg sau m^3_N/m^3_N

$c_{p,\ v}$ — căldura masică la presiune constantă și, respectiv, la volum constant, în general, J/(kg.K)

c_{pa}, c_{pg} — căldura masică la presiune constantă a aerului atmosferei înconjurătoare și, respectiv, a gazelor/vaporilor de faclă, J/(kg.K)

q_{tr}, $q_{tr\ M}$ — căldura volumică și, respectiv, masică de transformare (combustie) a hidrocarburilor gazoase și în stare de vapori, date la faclă, în J/m^3_N și, corespunzător, J/kg

q_{tr} — căldura volumică de transformare (combustie) a amestecurilor de gaze date la faclă, J/m^3_N

$l_{abur} = \Delta I_v$, l_v — căldura latentă masică a aburului, J/kg

Q_f — fluxul termic (energetic) al flăcării faclei, respectiv căldura totală degajată de flacăra faclei, W

q_f, q_{fx}, $q_{f\,max}$ — fluxul energetic superficial efectiv sau real al flăcării (intensitatea de radiație corpusculară a flăcării), fluxul q_f la o anumită distanță radială față de centrul flăcării (într-un spațiu sferic) și fluxul q_f maxim, W/m²

q_0 — fluxul energetic superficial teoretic sau total, corespunzător radiatorului integral (corpului negru), respectiv fluxul energetic superficial la obiectul (din vecinătate) termoiradiat, W/m²

q_p — fluxul energetic superficial corespunzător termoiradiației la nivelul solului (Pământului), W/m²

q_d, q_a — fluxul energetic superficial disponibil și, respectiv, cel admisibil, W/m²

ε — emisivitatea (factorul de emisie) pentru radiatorul termic dat (corpul cenușiu)

ε_f, ε_{fn}, ε_{fl}, ε_t, ε_{tn}, ε_{tl} — emisivitatea flăcării faclei, emisivitatea flăcării neluminoase a faclelor fără fum, emisivitatea flăcării luminoase a faclelor cu fum și emisivitatea totală a flăcării faclei, respectiv emisivitatea totală a flăcării neluminoase sau luminoase

ε_c, ε_a, ε_N — emisivitatea produselor de combustie la facla fără fum → CO_2 (indice c), H_2O-vapori (indice a) și N_2 (indice N)

$\Delta\varepsilon$ — cumulează corecțiile de emisivitate privind suprapunerea spectrală a CO_2 și H_2O;

f_a, f_d — fracția din căldura radiată de flacăra faclei care este absorbită de către atmosfera înconjurătoare, respectiv care este disponibilă spre a fi absorbită de către obiectele din preajmă

f_f, $f_{f\,max}$ — fracția reprezentînd gazele rămase nearse la faclă, sub formă de fum (funingine), respectiv valoarea maximă a concentrației de fum (funingine)

β — unghiul de deviație al flăcării faclei, grd sau rad

A,B,C,D,E — coeficienții reacției de combustie

c_0 — coeficientul de radiație al suprafeței obiectului termoiradiat, $W/(m^2.K^4)$

C_a — capacitatea de absorbție a radiației termice

$R = 8{,}31434$ J/(mol. K) — constanta molară (universală) a gazelor

$Fr = \left(w_g^2/gD\right) \sqrt{\rho_a/\rho_g}\ [c_{pa}T_a/(q_{trM} + c_{pg}(T_a - T_g))]$ — numărul (criteriul) lui Froude, modificat.

Intrat în redacție: 1.X.1986.

DUMITRU NEGOIU
DUMITRU TODOR
TUDOR ROȘU

Comportarea termoanalitică a unor combinații complexe de tipul M_xHgI_4

C.Z.: 66.092:543:54—386

Se studiază stabilitatea, în funcție de temperatură, a complecșilor: Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4, Tl_2HgI_4, $CdHgI_4$, $PbHgI_4$. S-au stabilit temperatura de descompunere și transformările ce apar atît la încălzire, cît și la răcire sub temperatura de descompunere.

The paper deals with the temperature-dependent stability of the following complexes: Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4, Tl_2HgI_4, $CdHgI_4$, $PbHgI_4$. The decomposition temperature and the conversions which occur when heating or when cooloing below the decomposition temperature were determined.

В работе изучается стабильность, в зависимости от температуры, комплексов:
Были определены температура разложения и превращения, появляющиеся как при нагревании, так и при охлаждении, ниже температуры разложения.

Complecșii studiați, de tipul $M_xH_gI_4$ ($M = Ag^+$, Cu^+, Tl^+, Cd^{2+}, Pb^{2+}) prezintă proprietăți termocromice, adică își modifică culoarea în funcție de temperatură. Mecanismul transformărilor termocromice depinde, în general, de structura cristalină moleculară sau ionică a complexului respectiv, sau de unele transformări polimorfe. Aceste tranziții termocromice pot fi: reversibile atunci cînd compușii își modifică culoarea cu creșterea temperaturii și revin la culoarea inițială cu scăderea temperaturii și ireversibile, atunci cînd modificarea culorii este determinată, în cele mai multe cazuri, de unele reacții de descompunere termică.

În general, aceste fenomene termocromice apar ca urmare a modificării geometrei liganzilor, a numărului de liganzi din sfera de coordinare sau a existenței mai multor faze cristaline.

În tabelul 1 sînt redate temperaturile de tranziție termocromică pentru combinațiile complexe studiate.

Literatura de specialitate [1] preconizează, pentru complecșii Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4, faptul că la temperatura de tranziție termocromică este implicat un mecanism de ordine-dezordine care determină mișcarea ionilor metalici, fără o schimbare a configurației electronice a acestor ioni.

Totodată Halmos și Wendlandt [2] au prezentat și discutat curbele ATD pentru complecșii Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4, Tl_2HgI_4.

În lucrare autorii își propun să urmărească comportarea termoanalitică a complecșilor menționați. De asemenea, s-au sintetizat complecșii $PbHgI_4$ și $CdHgI_4$ care s-au studiat în aceleași condiții.

Prof. dr. doc. chim. DUMITRU NEGOIU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. DUMITRU TODOR, Întreprinderea de Cercetare și Producție a Materialelor Semiconductoare — București.
Chim. TUDOR ROȘU, Laboratorul Central de Control al Medicamentelor de Uz Veterinar — București.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Complecșii Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4 au fost preparați, pe cale umedă, după metodele descrise de literatură [3, 4], metode ce au fost aplicate și în cazul combinațiilor în care ionul metalic a fost înlocuit pe rînd cu Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}.

După precipitare toți compușii au fost spălați, uscați în vid, la temperatura camerei, pe P_2O_5 și păstrați în recipiente închise pînă la utilizare pentru măsurătorile termice.

Pentru studierea comportării termoanalitice s-a utilizat un derivatograf Q-1500, realizat de firma MOM, care înregistrează concomitent pe aceeași probă cele trei curbe de bază ale analizei termice:

— curba analizei termice diferențiale, ATD;
— curba termogravimetriei, TG;
— curba termogravimetriei derivate, TGD.

Parametrii experimentali au fost menținuți constanți astfel:

— viteza de încălzire a probei, 5°C/min;
— substanța termică inertă de referință utilizată a fost oxidul de aluminiu;
— sistemul de măsurare a temperaturii cuptorului și a temperaturii diferențiale utilizează termocupluri de Pt—Pt—Rh, iar atmosfera din cuptor este cea a mediului ambiant.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

a. Complexul Ag_2HgI_4

La încălzirea acestui compus apare pe curba ATD_1 un maxim la 52°C. Acesta reprezintă un prim efect endotermic, efect ce nu este însoțit de o variație de masă, deoarece curbele TG și TGD rămîn constante. Fenomenul indică faptul că, la această temperatură, se produce o transformare polimorfă (fig. 1).

Tabelul 1

TEMPERATURILE DE TRANZIȚIE TERMOCROMICĂ PENTRU COMPUȘII DE TIP M_xHgI_4

Compuși	Culoare inițială	Temperatura de tranziție, °C	Culoarea după transformare	Ref.
Ag_2HgI_4	galbenă	50,7	portocalie	[5—9]
	galbenă	50,0	portocalie	[10]
	galbenă	51,2	portocalie	[11]
	galbenă	25—55	portocalie	[12—14]
	galbenă	52	portocalie	(a)
Cu_2HgI_4	roșie	66,6; 67	roșu închis	[7,10]
	roșie	25—85	albicios	[12]
	roșie	50—75	albicios	[13,14]
	roșie	70	maro închis	[5,15]
	roșie	73	maro închis	(a)
Tl_2HgI_4	galben-portocalie	116,5	roșie	[6]
	galben-portocalie	23—150	roșie	[12—14]
	galben-portocalie	143	roșie	(a)
	galben-portocalie	156	roșu-închis	(a)
$PbHgI_4$	portocalie	129—135	roșu-orange-galben	[11]
	portocalie	139	roșu-orange-galben	(a)
$CdHgI_4$	roșu carmin	80—125	roșu închis-portocaliu	(a)
	roșu carmin	142—148	roșu închis-portocaliu	(a)

(a) = această lucrare

Efectul termic respectiv este menționat și în lucrarea [2], cu deosebirea că între determinările efectuate în lucrare și cele menționate în literatură există o diferență de temperatură de circa 5°C. Această diferență de temperatură se menține și la alți complecși, fiind determinată pe de o parte de caracteristicile experimentale ale aparatului, iar pe de altă parte, de cantitatea de probă luată în lucru.

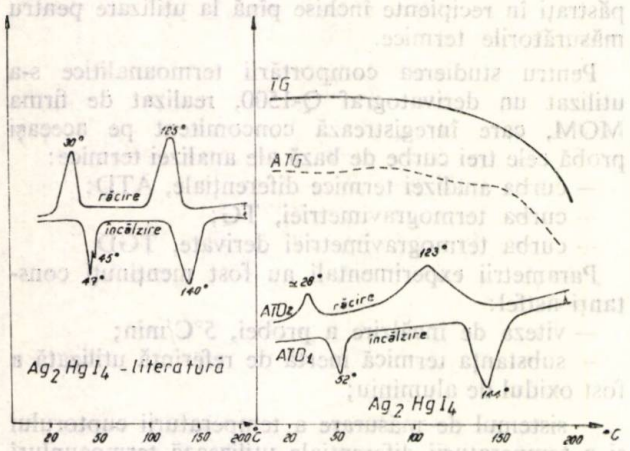


Fig. 1. Curbele ATD ale complexului Ag_2HgI_4 la încălzire—răcire și cele ale variației de masă TG și TGD.

Cu creșterea temperaturii apare al doilea efect endotermic, al cărui maxim este la 144°C. Curbele TG și TGD indică o stabilitate termică a complexului pînă la apariția acestui efect. Cu apariția celui de-al doilea efect se observă și o ușoară pierdere de masă, iar la terminarea efectului începe descompunerea termică pronunțată a complexului.

Aceste fenomene nu au fost scoase în evidență în lucrările anterioare, nici pentru acest compus, nici pentru următorii compuși studiați, deoarece autorii respectivi nu au luat în studiu decît curba ATD.

La răcire, se constată apariția celor două efecte termice doar ca efecte exoterme, deci cu degajare de energie termică.

Maximele lor sînt situate la o temperatură mai mică cu circa 20°C, decît temperatura maximelor obținute la încălzire.

Curbele care arată variația de masă (TG și TGD) rămîn constante, ceea ce indică faptul că în domeniul respectiv de temperatură nu au loc variații de masă, deci compusul este stabil.

b. Complexul Cu_2HgI_4

Curbele analizei termice diferențiale, obținute la încălzirea compusului, atît cele prezentate în lucrare, cît și cele redate în literatură [2], indică, pînă la 200°C, prezența unui singur efect endotermic pronunțat, situat la circa 70°C (fig. 2).

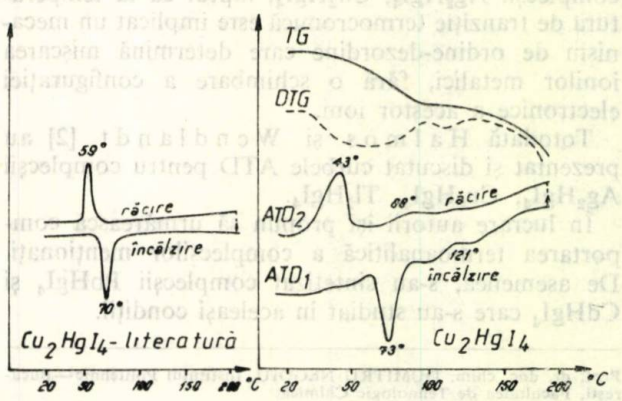


Fig. 2. Curbele ATD ale complexului Cu_2HgI_4 la încălzire-răcire și cele ale variației de masă TG și TGD.

Totuşi, pe curbele obţinute de autori apare, între 100 şi 130°C, o inflexiune mică endotermică-exotermică care poate fi cauzată de o definitivare a transformării polimorfe a efectului endotermic de la 70°C.

Curbele variaţiei de masă (TG şi TGD) indică o pierdere de greutate în domeniul de temperatură pe care se întinde efectul endotermic.

Această variaţie de masă este determinată de eliminarea unei cantităţi de apă reţinută pelicular pe suprafaţa cristalelor, care în urma transformării polimorfe devine labilă.

La răcirea compusului, curba ATD înregistrează efectul exotermic de transformare specific acestor compuşi.

c. Complexul Tl_2HgI_4

Pentru compusul cu taliu s-au studiat două aspecte, legate de modul de obţinere a acestuia.

În primul caz s-a obţinut compusul prin metoda descrisă în literatura de specialitate [3, 4], adăugînd sarea ce conţine ionul de taliu peste soluţia de K_2HgI_4 (a); iar în al doilea caz s-a adăugat soluţia de K_2HgI_4 peste sarea ionului de taliu (b);

Compusul obţinut prin adăugarea soluţiei de K_2HgI_4 peste sarea de taliu prezintă, spre deosebire de celălalt, în domeniul de temperatură 90—120°C o inflexiune endo-exotermică care este însoţită şi de o variaţie de masă. Acest fenomen poate fi determinat fie de un exces de sare de taliu (Tl^+), fie de o oxidare superficială a acestui ion metalic.

În cazul compusului obţinut prin adăugarea sării ionului de taliu peste soluţia de K_2HgI_4, acest fenomen nu este vizibil.

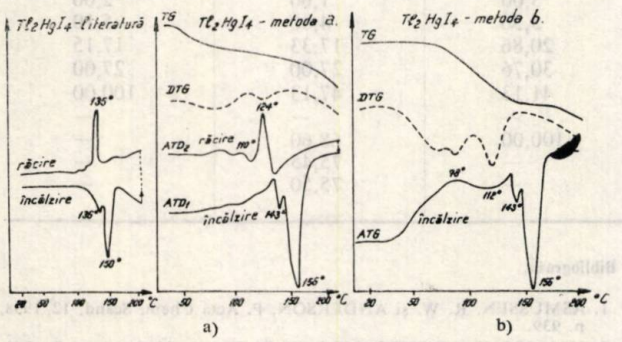


Fig. 3. Curbele ATD ale complexului Tl_2HgI_4 la încălzire-răcire şi cele ale variaţiei de masă TG şi TGD:
a: compusul obţinut prin metoda descrisă în literatură;
b: compusul obţinut prin inversarea soluţiilor la precipitare.

Cu creşterea temperaturii, în cazul ambilor compuşi, apare un efect endotermic foarte pronunţat, al cărui maxim este la 156°C.

La o temperatură puţin mai joasă apare un alt efect, de intensitate mult mai mică, al cărui maxim este la 143°C. Comportarea termică a compusului, pe curbele ATD, este identică cu cele prezentate în literatură [2].

Curbele ce indică variaţia de masă arată că odată cu începerea efectului de la 156°C are loc şi o uşoară descompunere termică a compusului, iar la terminarea efectului descompunerea este foarte puternică.

La răcire apare efectul exotermic principal, fără să mai apară şi efectul mic secundar, fapt constatat de altfel, şi de Halmos şi Wendlandt.

d. Complexul $PbHgI_4$

Curbele termice (ATD_1, TG, TGD) prezentate în figura 4 indică faptul că acest compus, cu toate că a fost uscat în aceleaşi condiţii în care s-au uscat şi ceilalţi compuşi, conţine o cantitate mică de apă „legată", fapt dovedit prin pierderea de masă între 30—100°C.

Cantitatea de apă pe care o reţine compusul a fost determinată şi prin metoda Karl-Fischer, punîndu-se în evidenţă prezenţa apei într-un raport compus—apă de 3:1. Acest fapt nu a fost menţionat pe curbele ATD obţinute de Halmos şi Wendlandt [2].

Cu creşterea temperaturii, apar între 100 şi 150° mai multe efecte termice, dintre care cel de la 139°C este cel mai concludent (fig. 4).

În domeniul de temperatură menţionat, compusul prezintă o stabilitate termică bună, fapt ce se poate constata din curbele termice ce arată variaţia de masă. Această suită de efecte înregistrate pe curba ATD_1 explică variaţia culorii compusului în acest domeniu de temperatură.

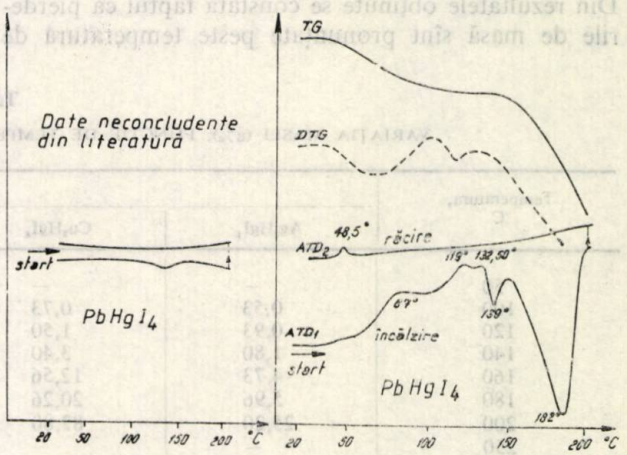


Fig. 4. Curbele ATD ale complexului $PbHgI_4$ la încălzire-răcire şi cele ale variaţiei de masă TG şi TGD.

Cu creşterea temperaturii, la peste 150°C apare un alt efect endotermic pronunţat, însoţit şi de o pierdere substanţială de masă, efect specific descompunerii termice. Aceasta explică faptul că, la răcirea compusului, se obţine pe curba ATD_2 un efect exotermic, reprezentat prin inflexiunea ce apare la 48°C, determinat, probabil, de prezenţa unei mici cantităţi de $PbHgI_4$ nedescompuse în masa de substanţă.

e. Complexul $CdHgI_4$

Acest compus nu a fost cercetat în literatura de specialitate. Curbele termice obţinute indică pînă la 100°C o uşoară scădere a masei, determinată de pierderea unei cantităţi de apă care nu a fost cedată în timpul uscării compusului.

Între 100 şi 130°C apare un efect endotermic cu maximul la 122°C, efect determinat de o tranziţie termică.

Cu creşterea temperaturii apare un al doilea efect endotermic pronunţat, cu maximul la 146°C. La terminarea efectului, curbele variaţiei de masă indică o descompunere puternică a compusului (fig. 5).

La răcirea acestui compus, pe curbele ATD_2 se înregistrează două efecte exotermice, ceea ce demonstrează faptul că transformările respective sînt reversibile.

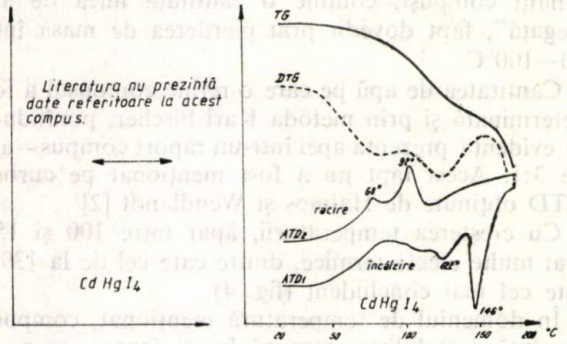


Fig. 5. Curbele ATD ale complexului $CdHgI_4$ la încălzire-răcire şi cele ale variaţiei de masă TG şi TGD.

Pentru toţi complecşii M_xHgI_4, s-au calculat pier-. derile de masă. Acestea sînt prezentate în tabelul 2. Din rezultatele obţinute se constată faptul că pierderile de masă sînt pronunţate peste temperatura de 160°C. Prin urmare, transformările termocromice caracteristice compuşilor M_xHgI_4 au loc pînă la temperatura de 160°C.

De asemenea, autorii consideră că, atunci cînd pe efectele endotermice principale sînt grefate efecte endotermice secundare, la o temperatură mai mică decît temperatura maximului efectului endotermic principal, acestea sînt determinate de unele tranziţii polimorfe reale.

Modificarea culorii acestor compuşi, ca urmare a efectului temperaturii, este determinată de o tranziţie ordine-dezordine a ionilor Hg^{2+} şi M^{n+} ($M = Ag^+$, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}). Odată cu tranziţia ordine-dezordine, apar modificări structurale, modificări ce au fost puse în evidenţă prin difractometria razelor X. Rezultatele acestor determinări vor fi publicate într-o altă lucrare.

CONCLUZII

Comparînd rezultatele comportării termoanalitice pentru compuşii M_xHgI_4, descrise în literatura de specialitate, cu rezultatele obţinute în această lucrare, se constată următoarele:

— comportarea termoanalitică a complecşilor Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4, Tl_2HgI_4 este identică cu cea prezentată în literatura de specialitate;

— pentru compusul $PbHgI_4$ s-au obţinut date suplimentare faţă de cele descrise în lucrarea [2];

— compusul $CdHgI_4$ nu a fost studiat, pînă în prezent, în literatura de specialitate. După cum se constată din figura 5, pe curba analizei termice diferenţiale (ATD_1) a acestui compus apare o suită de transformări, ceea ce explică variaţia culorii compusului cînd este supus efectului temperaturii. Cel mai pronunţat efect termic apare la temperatura de 146°C, iar la terminarea acestuia, curbele variaţiei de masă (TG, TGD) indică o descompunere puternică a compusului. La temperatura de 200°C pierderea de masă este de 100%, aşa cum se constată şi din tabelul 2.

De asemenea, în lucrare sînt prezentate curbele termice care indică variaţia masei (TG, TGD), pentru fiecare complex M_xHgI_4 studiat.

Tabelul 2

VARIAŢIA MASEI (g%), FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ, PENTRU COMPLECŞII M_xHgI_4 STUDIAŢI

Temperatura, °C	Compusul				
	Ag_2HgI_4	Cu_2HgI_4	Tl_2HgI_4	$PbHgI_4$	$CdHgI_4$
50	—	—	—	—	—
100	0,53	0,73	1,60	0,56	0,66
120	0,93	1,50	3,00	1,60	2,00
140	1,80	3,40	5,36	4,00	5,10
160	4,73	12,56	20,86	17,33	17,15
180	5,96	20,26	30,76	27,00	27,00
200	25,20	82,80	41,13	47,13	100,00
250	—	—	—	—	—
300	—	—	100,00	68,60	—
350	—	—	—	75,45	—
400	25,30	82,85	—	75,50	—

Bibliografie

1. ASMUSSEN, R. W. şi ANDERSON, P. Acta Chem. Scand. **12**, 1958, p. 939.
2. HALMOS, Z. şi WENDLANDT, W. W. Thermochimica Acta, **7**, 1973, p. 113.
3. MAYER, M. J. Chem. Educ. **20**, 1943, p. 145.
4. WALTON, H. F. „Inorganic Preparations", Prentice-Hall, New York, 1948, p. 81.
5. KETELAAR J.A.A. Z. Kristallogr. A **87**, 1943, p. 436.
6. SUCHOW, L. şi KEEK, P. H. J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 518.
7. BACHMAN, C. H. şi MAGINNIS, J. B. Amer. J. Phys. **19**, 1951, p. 424.
8. BRICKWEDDE, F. G. Physica, **24**, 1958, p. 128.
9. SUCHOW, L. şi POND G. R. J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 5 242.
10. WENDLANDT, W. W. şi GEORGE, T. W. Chem. Anal. **53**, 1964, p. 100.
11. WENDLANDT, W. W. şi BRADLEY, W. S. Thermochimica Acta **1**, 1970, p. 529.
12. WENDLANDT, W. W. Pure Appl. Chem **25**, 1971, p. 825.
13. GALLAIS, M. F. Amer. Chim **10**, 1938, p. 117.

Intrat în redacţie: 12.XI.1986.

VALERIU V. JINESCU
NICOLETA TEODORESCU
VIRGIL GĂRDUŞ

Construcţia şi calculul asamblărilor cu flanşe. IV*

C.Z.: 6S3.6:66.023

Lucrarea prezintă succint schema logică a calculului asamblărilor cu flanşe şi detaliază organigramele primelor cinci blocuri.

The paper briefly presents the logical block of the flanged joints calculation and describes in detail the first five blocks.

В работе представлена вкратце логическая схема расчета фланцевых соединений и детализируются органиграммы первых пяти блоков.

5. Organigrama pentru calculul asamblărilor cu flanşe

Pe baza relaţiilor prezentate anterior (rel. 1—39 din părţile II—III ale acestei lucrări [1, 2]) a fost elaborată schema logică a calculului asamblărilor cu flanşe prezentată succint în figura 27.

În continuare se prezintă principalele blocuri din care este alcătuită organigrama de calcul al asamblărilor cu flanşe.

5.1. *Blocul I. Date de intrare.* Notaţiile utilizate pentru datele de intrare şi semnificaţiile lor sînt prezentate în tabelul 6.

5.2. *Blocul al II-lea. Tipul constructiv al flanşei* (fig. 28). Organigrama este prevăzută cu posibilitatea calculului flanşelor cu gît simbolizate φ_1 şi al flanşelor plate, simbolizate φ_2. Dimensiunile principale ale flanşelor cu gît şi ale celor plate rezultă din figura 29.

Se calculează grosimea necesară de proiectare a gîtului flanşei la capătul dinspre recipient s_p, funcţie de presiunea interioară şi tensiunea admisibilă a materialului flanşei la temperatura de lucru. Dacă $s_{p,0}$ — grosimea de proiectare a gîtului flanşei la capătul dinspre recipient pentru flanşa aleasă din standarde este mai mică decît s_p, se trece la corectarea dimensiunilor flanşei, respectiv a grosimilor $s_{p,0}$ şi $s_{p,1}$. Se verifică dacă, după modificare, rămîne suficient loc pentru piuliţa şurubului. Dacă locul este insuficient, se modifică în mod corespunzător diametrele D_1 şi D_2, mărind însă şi lungimea L a „gîtului" flanşei, pentru a păstra alura iniţială a flanşei.

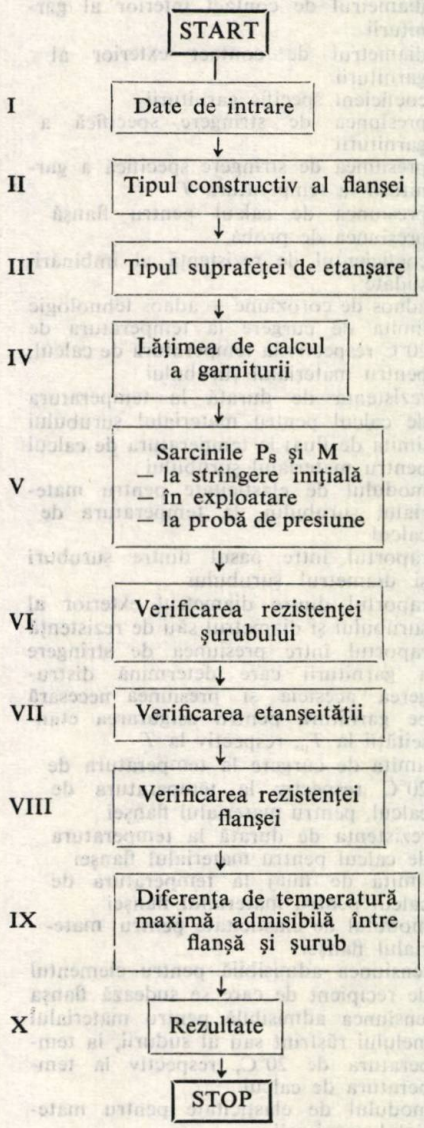


Fig. 27. Schema logică a calculului asamblărilor cu flanşe.

* Partea a III-a a apărut în Revista de Chimie, 33, nr. 7, 1982, p. 671.

Dr. ing. VALERIU V. JINESCU şi ing. NICOLETA TEODORESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.
Ing. VIRGIL GĂRDUŞ, Întreprinderea „23 August" — Bucureşti.

Tabelul 6

BLOCUL I. DATE DE INTRARE

Notația	Unitate de măsură	Denumire
1	2	3
D	mm	diametrul interior al flanșei
D_1	mm	diametrul exterior al flanșei
D_2	mm	diametrul de așezare a șuruburilor
$s_{p,0}$	mm	grosimea de proiectare a gîtului flanșei la capătul dinspre recipient
$d_{s,0}$	mm	diametrul de rezistență al șurubului
D_s	mm	diametrul exterior al șurubului
z_0	—	numărul șuruburilor
h	mm	grosimea talerului flanșei
$s_{p,1}$	mm	grosimea de proiectare a gîtului flanșei la capătul dinspre taler
h_1	mm	înălțimea totală a flanșei
h_2	mm	lungimea părții cilindrice a flanșei dinspre elementul de recipient
s_t	mm	grosimea inelului răsfrînt
B_0	mm	lățimea suprafeței pentru așezarea garniturii de etanșare
B	mm	lățimea efectivă a garniturii
h_g	mm	grosimea garniturii
D_{ie}	mm	diametrul de contact interior al garniturii
D_{ec}	mm	diametrul de contact exterior al garniturii
m	—	coeficient specific garniturii
q_0	MPa	presiunea de strîngere specifică a garniturii
$q_0(T)$	MPa	presiunea de strîngere specifică a garniturii la temperatura T
p_c	MPa	presiunea de calcul pentru flanșă
p_p	MPa	presiunea de probă
φ_s		coeficientul de rezistență al îmbinării sudate
c	mm	adaos de coroziune + adaos tehnologic
$\sigma^{20}_{c,s}; \sigma^{T}_{c,s}$	MPa	limita de curgere la temperatura de 20°C respectiv la temperatura de calcul, pentru materialul șurubului
$\sigma^{T}_{d,s}$	MPa	rezistența de durată la temperatura de calcul pentru materialul șurubului
$\sigma^{T}_{f,s}$	MPa	limita de fluaj la temperatura de calcul pentru materialul șurubului
E^{T}_{s}	MPa	modulul de elasticitate pentru materialul șurubului, la temperatura de calcul
k_s	—	raportul între pasul dintre șuruburi și diametrul șurubului
k_1	—	raportul dintre diametrul exterior al șurubului și diametrul său de rezistență
k_g, k'_g	—	raportul între presiunea de strîngere a garniturii care determină distrugerea acesteia și presiunea necesară pe garnitură pentru asigurarea etanșeității la T_0, respectiv la T
$\sigma^{20}_{c,F}; \sigma^{T}_{c,F}$	MPa	limita de curgere la temperatura de 20°C respectiv la temperatura de calcul, pentru materialul flanșei
$\sigma^{T}_{d,F}$	MPa	rezistența de durată la temperatura de calcul pentru materialul flanșei
$\sigma^{T}_{f,F}$	MPa	limita de fluaj la temperatura de calcul pentru materialul flanșei
E^{T}_{F}	MPa	modulul de elasticitate pentru materialul flanșei
σ^{T}_{am}	MPa	tensiunea admisibilă pentru elementul de recipient de care se sudează flanșa
$\sigma^{20}_{a,i}; \sigma^{T}_{a,i}$	MPa	tensiunea admisibilă pentru materialul inelului răsfrînt sau al sudurii, la temperatura de 20°C, respectiv la temperatura de calcul
E_g	MPa	modulul de elasticitate pentru materialul garniturii
c^1_{ss}	—	coeficientul de siguranță față de limita de curgere pentru raport dintre limita de curgere și rezistența la rupere $\geq 0,6$, pentru materialul șurubului
c^2_{ss}	—	coeficientul de siguranță față de limita de curgere pentru raport dintre limita de curgere și rezistența la rupere $< 0,6$, pentru materialul șurubului
$c_{f,s}$	—	coeficientul de siguranță față de limita de curgere pentru materialul flanșei
$c_{d,s}$	—	coeficientul de siguranță față de rezistența de durată, pentru materialul șurubului
$c_{f,F}$	—	coeficientul de siguranță față de limita de fluaj pentru materialul flanșei
$c_{d,F}$	—	coeficientul de siguranță față de rezistența de durată pentru materialul flanșei
α_F	grd^{-1}	coeficientul de dilatare termică liniară pentru materialul flanșei
α_s	grd^{-1}	coeficientul de dilatare termică liniară pentru materialul șurubului
$T \equiv T_F$	°C	temperatura de calcul ≡ temperatura flanșei în exploatare
T_{fluaj}	°C	temperatura de fluaj pentru materialul flanșei
ΔT	grd	diferența de temperatură dintre flanșă și șurub în exploatare
T_0	°C	temperatura de montaj
μ		coeficientul lui Poisson
a	mm	distanța minimă între piuliță și racordarea gîtului flanșei sau cordonului de sudură (la flanșe plate)

Varianta constructivă aleasă pentru flanșă, declarată prin simbolurile $f_1 \cdots f_4$, a căror semnificație este prezentată în tabelul 7, influențează și modul de calcul al distanțelor a_T și a_D (așa cum reiese, de asemenea din tabel).

5.3. *Blocul al III-lea. Tipul suprafeței de etanșare* care poate fi aleasă este declarat prin simbolurile $e_1 \cdots e_6$, care sînt prezentate în tabelul 8, corespunzător tipului de suprafață de etanșare aleasă, se poate calcula lățimea de referință a garniturii b_0, așa cum este arătat în tabelul 9.

5.4. *Blocul al IV-lea. Determinarea lățimii de calcul al garniturii b* este detaliată în figura 30. b se calculează diferit în funcție de valoarea lui b_0 (dacă depășește sau nu o valoare $b_{0,\lim}$), influențînd și modul de calcul al diametrului D_3, al cercului pe care este repartizată reacțiunea garniturii momentelor b_0 este luat în mm.

5.5. *Blocul al V-lea. Calculul forțelor și momentelor care solicită asamblarea cu flanșe*

Se calculează *forța din șurub* la montaj, $P_{s,0}$ cu relația (1); în exploatare, $P_{s,e}$, cu relația (2); în exploatare, cu considerarea efectului diferenței de temperatură dintre flanșă și șurub, $P^*_{s,e}$, cu relația (6), în probă de presiune, P_p, cu relația (13).

Se calculează *momentele încovoietoare* care solicită flanșa: la montaj, $M_{s,0}$, cu relația (14); în exploatare, $M_{s,e}$ și în exploatare cu considerarea diferenței de temperatură dintre flanșă și șurub, $M^*_{s,e}$, cu relația (15); în probă de presiune, $M_{s,p}$, cu relația (17).

În continuare urmează descrierea blocurilor VI—X care va fi prezentată într-o lucrare viitoare.

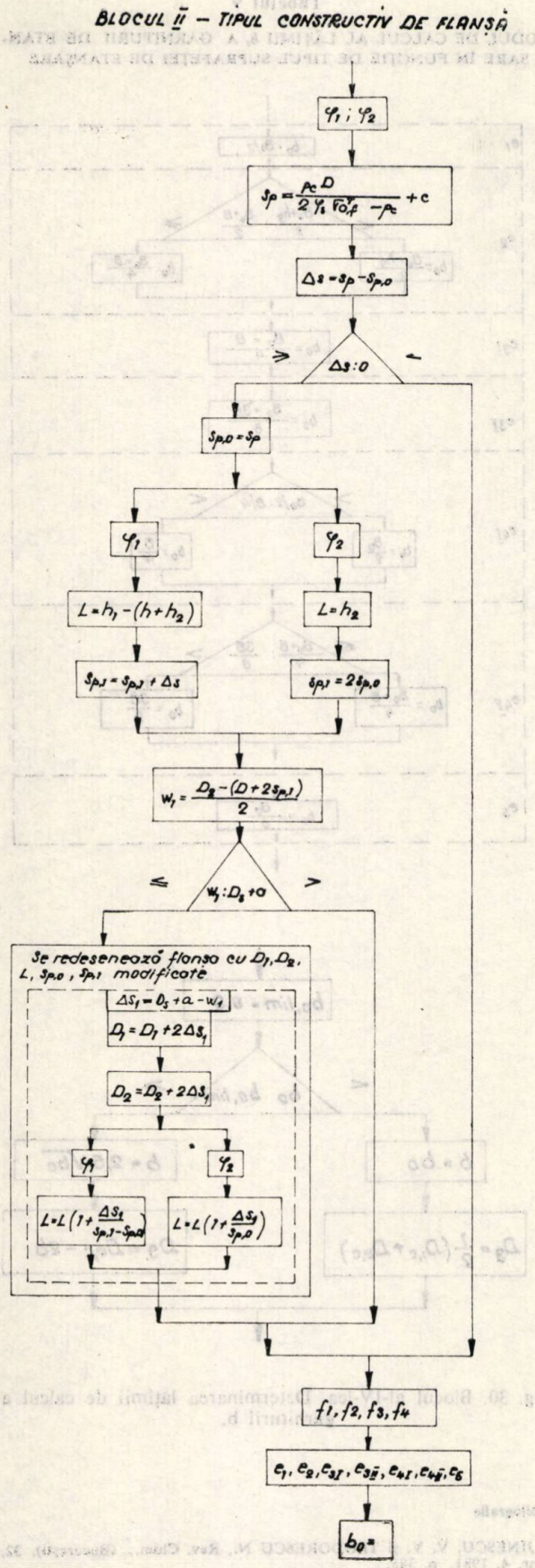


Fig. 28. Dimensiunile principale ale flanșelor. φ_1 — cu gît; φ_2 — plate.

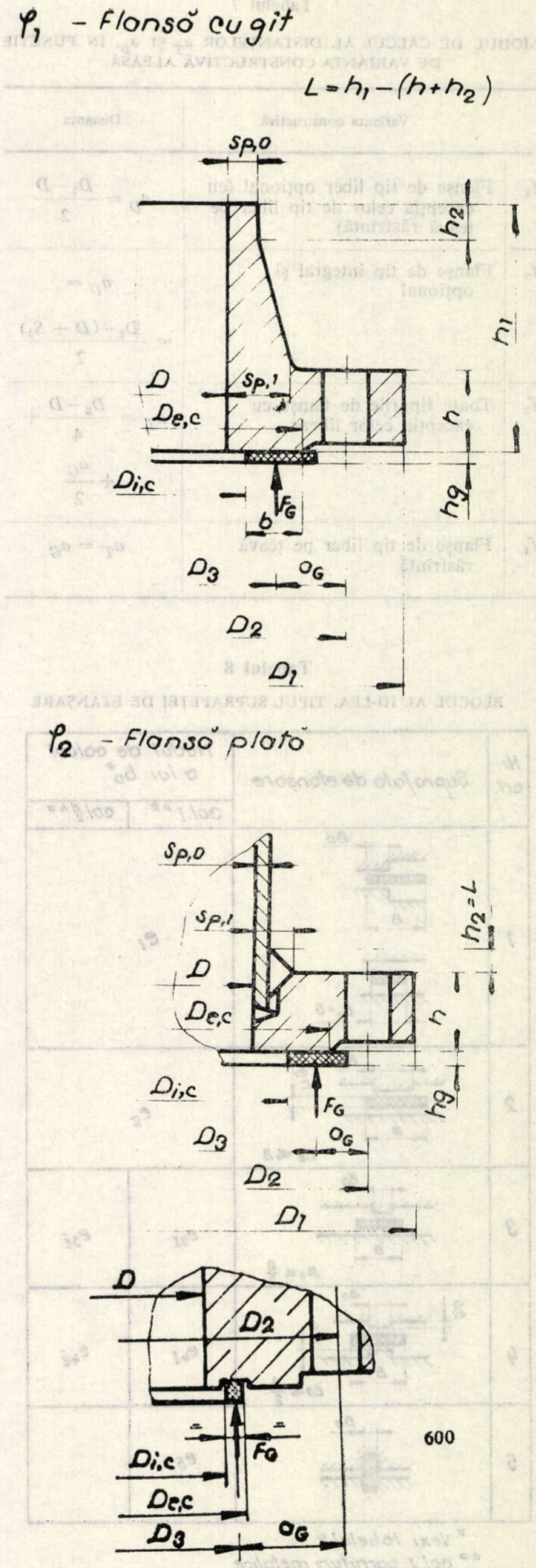


Fig. 29. Blocul al II-lea: Tipul constructiv de flanșă, corelarea dimensiunilor $S_{p,o}$ și S_p.

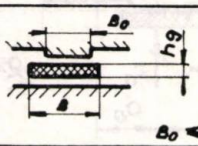
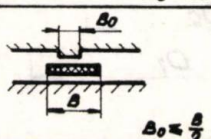
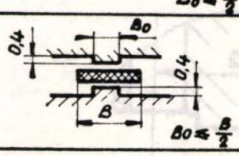
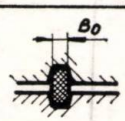
Tabelul 7

MODUL DE CALCUL AL DISTANȚELOR a_T ȘI a_D, ÎN FUNCȚIE DE VARIANTA CONSTRUCTIVĂ ALEASĂ

	Varianta constructivă	Distanța
f_1	Flanșe de tip liber opțional (cu excepția celor de tip liber pe țeavă răsfrîntă)	$a_D = \frac{D_2 - D}{2}$
f_2	Flanșe de tip integral și opțional	$a_D = \frac{D_2 - (D + S_1)}{2}$
f_3	Toate tipurile de flanșe cu excepția celor libere	$a_T = \frac{D_2 - D}{4} + \frac{a_G}{2}$
f_4	Flanșe de tip liber pe țeavă răsfrîntă	$a_T = a_G$

Tabelul 8

BLOCUL AL III-LEA. TIPUL SUPRAFEȚEI DE ETANȘARE

Nr. crt.	Suprafața de etanșare	Modul de calcul a lui b_0*	
		col. I **	col. II **
1		e_1	
2		e_2	
3		e_{3I}	e_{3II}
4		e_{4I}	e_{4II}
5		e_5	

* Vezi tabelul 9

** col. I garnituri metalice

col. II garnituri nemetalice

Tabelul 9

MODUL DE CALCUL AL LĂȚIMII b_0 A GARNITURII DE ETANȘARE ÎN FUNCȚIE DE TIPUL SUPRAFEȚEI DE ETANȘARE

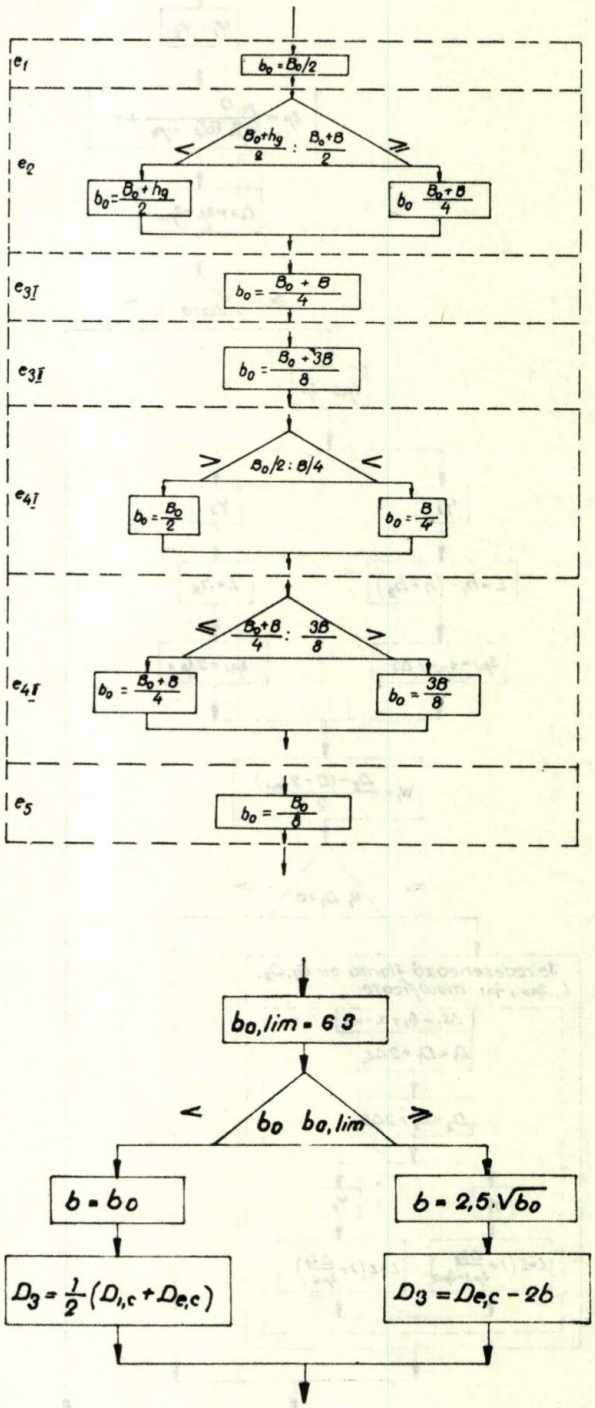


Fig. 30. Blocul al-IV-lea. Determinarea lățimii de calcul a garniturii b.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V. și TEODORESCU N., Rev. Chim., (București), 32, nr, 4. 1981, p. 385.
2. JINESCU, V. V. și TEODORESCU N., Rev. Chim., (Bncurești), 33, nr. 7, 1982, p. 671.

Intrat în redacție 9. III 1987

IOAN LUPUȚIU

Prevenirea ruperii fragile

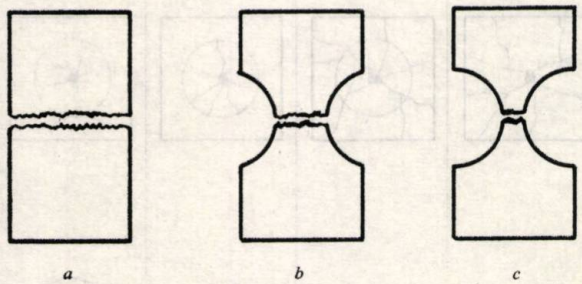
C.Z: 66.073.4

Ruperea fragilă este principala cauză care duce la distrugerea recipientelor sub presiune, care funcționează la temperaturi scăzute. Principala problemă care se pune la prevenirea apariției ruperii fragile o constituie stabilirea temperaturii de tranziție, respectiv a temperaturii pentru care trebuie garantată o valoare minimă a rezilienței sau a energiei de rupere. În literatura tehnică, există mai multe metode pentru determinarea acestor temperaturi, metode care diferă mult una de alta și care lasă loc la interpretări.

The fragile breakage is the main cause leading to the failure of the vessels which work under pressure and at low temperatures. The main problem raised by the prevention of the fragile breakage is the transition temperature for which a minimal value of resilience or of breakage energy has to be determined. In the technical literature several methods are to be found which determine these temperatures. The methods differ a lot from one another and are interpretable.

Хрупкое разрушение — главная причина разрушения сосудов под давлением, работающих при низких температурах. Главная задача которая ставится при предотвращении появления хрупкого разрушения это определение температуры перехода и, температуры при которой гарантируется определенное минимальное значение сдвига или энергии разрушения. В технической литературе имеется несколько методов определения этих температур которые во многом отличаются один от другого и которые подлежат интерпретации.

Ruperea fragilă a materialelor ductile în stare normală a fost observată de multă vreme, dar o atenție specială i s-a acordat numai în ultimul timp, cînd s-au făcut eforturi în direcția folosirii de materiale cu risc minim de rupere fragilă [1—4]. Ruperea fragilă este, în general, catastrofală, avînd ca rezultat distrugerea completă a structurii metalului; ea apare la niveluri de tensiuni scăzute, chiar mai scăzute decît nivelurile-limită acceptate de diferite prescripții sau reglementări. Fragilitatea se manifestă prin aceea că ruperea începe cu deformații mici și se propagă plan și normal pe suprafața materialului (fig. 1).



a *b* *c*

Fig. 1. Tipuri în care se produce ruperea: *a* — ruperea fragilă; *b* — rupere elasto — plastică; *c* — rupere complet plastică.

Ing. IOAN LUPUȚIU, Combinatul Petrochimic — Brazi.

Materialele care se comportă ductil într-un mediu normal pot deveni fragile prin schimbarea mediului, respectiv a temperaturii de lucru.

Ruperea fragilă este influențată de:

— calitatea materialului;
— mărimea defectelor din material;
— grosimea;
— nivelul de tensiuni;
— viteza de aplicare a sarcinii, respectiv, felul solicitării.

Un material este considerat ductil dacă limita de curgere se atinge înaintea rezistenței la rupere, și fragil, dacă se atinge mai întîi rezistența la rupere.

Temperatura la care $\sigma_r = \sigma_c$ corespunde unei instabilități în modul de comportare a ruperii. Prin caracter instabil se înțelege propagarea rapidă a unei fisuri iar prin caracter stabil se înțelege o rupere ductilă.

Pentru un oțel, rezistența la rupere și limita de curgere cresc odată cu scăderea temperaturii, devenind egale la o temperatură scăzută la care alungirea și gîtuirea sînt nule. Această temperatură numită *NDT* este temperatura de ductilitate nulă în absența defectelor. În practică, nu se pot elabora oțeluri fără defecte, astfel că cele care apar în procesul de elaborare fac ca rezistența la rupere să scadă foarte mult, în timp ce limita de curgere rămîne aceeași, ca și în cazul materialului fără defecte.

Temperatura de tranziție sau, mai exact, domeniul de tranziție este domeniul de temperatură în care se manifestă o scădere rapidă a ductilității, care are ca urmare o comportare fragilă a materialului.

Temperatura cea mai ridicată pentru care rezistența la rupere devine egală cu limita de curgere se numește temperatura de ductilitate nulă în prezența defectelor, *NDT*. Aceasta se determină pentru fiecare produs, marcă și șarjă de oțel (ex. tablă K 47.2 b STAS 2883-80 șarjă X) conform încercării cu sonetă în cădere liberă (DWT) STAS 9261-81 [5]. Încercarea constă în lovirea cu un berbec a unei epruvete pe care s-a depus un strat de sudură fragil crestat la mijloc, epruveta fiind așezată liber pe două reazeme (fig. 2). Pe partea opusă aplicării șocului suportul epruvetei are un opritor, care limitează deformația ei la un unghi total de aproximativ 5°. Încercînd mai multe epruvete, se înregistrează nivelul cel mai mare de temperatură la care epruveta s-a rupt complet. Aceasta reprezintă *NDT*.

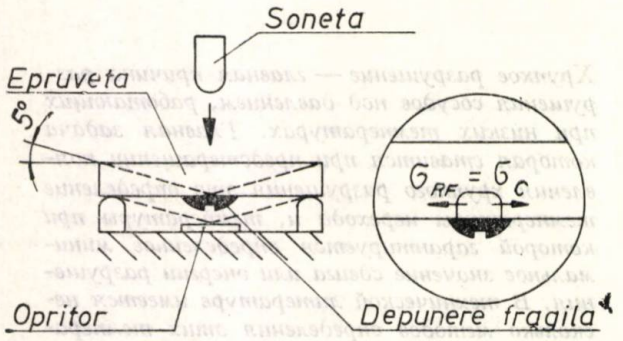


Fig. 2. Încercarea cu sonete în cădere liberă conform STAS 9261-81.

La *NDT*, odată cu creșterea dimensiunilor defectului rezultă o scădere a tensiunii de rupere, aproximativ invers proporțional cu rădăcina pătrată a mărimii defectului. Rezultă astfel o familie de curbe care, odată cu creșterea temperaturii peste *NDT*, prezintă o creștere accentuată a tensiunii necesară ruperii.

Temperatura minimă a fluidului de lucru este temperatura cea mai scăzută pe care o poate atinge fluidul în timpul procesului tehnologic (inclusiv opriri și porniri). Această temperatură coroborată cu temperatura mediului ambiant (dacă utilajul nu este izolat) stă la baza calculului temperaturii minime a peretelui utilajului (T_{min}), care este cea mai scăzută temperatură pe care o poate lua peretele metalic al utilajului în timpul funcționării, adică atunci cînd, simultan, apare și o solicitare mecanică a peretelui. Temperatura minimă admisibilă a metalului (T_{amin}) este temperatura cea mai scăzută pe care o poate atinge peretele metalic al recipientului fără să se producă fragilizarea metalului.

Temperatura de calcul al utilajului (T_c) trebuie să fie mai mare sau egală cu temperatura minimă admisibilă a metalului.

$$T_c \geqslant T_{a\,min}$$

Temperatura de referință T_{kv} este temperatura care se obține din diagrame conform diferitelor prescripții oficiale, în funcție de temperatura de calcul și de grosimea materialului și pentru care se prescrie o valoare minimă pentru rezilienă sau pentru energia de rupere. Această temperatură este apropiată ca valoare de *NDT*. O relație de legătură universală între aceste două temperaturi nu există; conform normei *VDE* din R.F.G.:

$$NDT = -9 + 0{,}75\ T_{kv}$$

I. METODE DE APRECIERE A RUPERII FRAGILE

1. Metoda Pellini—Puzak

Pellini și Puzak [6] au construit diagrama pentru analiza ruperii (fig. 3), care se folosește la proiectarea recipientelor sub presiune și are trei caracteristici:

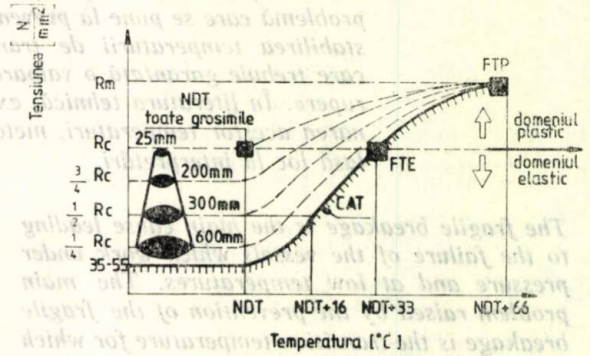


Fig. 3. Diagrama de analiză a ruperii.

— nivelul de tensiune de 35—55 N/mm² care se continuă peste *NDT* cu curba *CAT* sub care nu se mai produce propagarea instabilă a fisurii;

— *FTE*, respectiv temperatura maximă pentru care se mai face propagarea instabilă a ruperii la nivelul limitei de curgere și care este aproximativ *NDT* + + 33°C;

— *FTP*, respectiv temperatura peste care ruperea este complet plastică și care este aproximativ *NDT* + 66°C.

Tot o încercare dezvoltată de Pellini și Puzak [7] este o placă pătrată pe care se depune un cordon de sudură fragil, în care se practică o crestătură pentru inițierea ruperii (fig. 4). Pe fața opusă crestăturii, se detonează o încărcătură explozivă, după care se pot deosebi patru aspecte distincte:

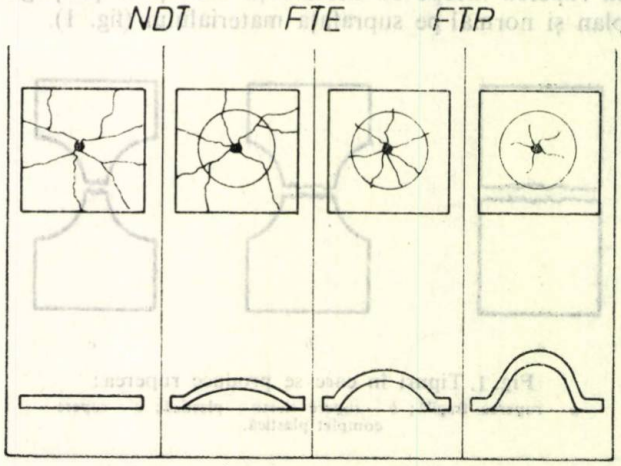


Fig. 4. Încercarea prin explozie.

— la $T < NDT$, placa este nedeformată şi fisurile s-au propagat complet prin placă;

— pentru $NDT < T < FTE$ se produce ruperea prin propagarea fisurii în urma unei uşoare deformaţii;

— pentru $FTE < T < FTP$ se produce o rupere parţială şi o deformaţie mai mare;

— pentru $T > FTP$ se produce o rupere limitată în urma unei deformaţii mari.

Aceste constatări se pot folosi la stabilirea unor criterii de proiectare pentru alegerea oţelurilor rezistente la rupere fragilă, care se pot defini astfel:

— criteriul NDT bazat pe un nivel de tensiune de max σ_c şi admiterea unor defecte de material de dimensiuni $2a < 25$ mm. Prin aceasta, se limitează temperatura de funcţionare la această valoare minimă şi se previne iniţierea ruperii fragile, dar nu se asigură oprirea propagării unei fisuri. Criteriul se poate aplica pentru recipiente de importanţă mai mică şi care nu lucrează cu fluide care pot înmagazina energii;

— criteriul $NDT + 16$°C, bazat pe un nivel de tensiuni de max. $1/2\ \sigma_c$. Limitînd temperatura minimă de funcţionare la această valoare, se elimină amorsarea ruperii, mai mult, fisura nu se poate propaga în acest domeniu Acesta este criteriul după care se recomandă să se proiecteze recipientele sub presiune uzuale;

— criteriul $NDT + 33$°C, se bazează pe aceleaşi consideraţii ca cel precedent, cu excepţia faptului că limita de tensiune este σ_c. Se întrebuinţează pentru recipiente la care pot apare nivele mari de tensiuni, în special în timpul probei de presiune;

— criteriul $NDT + 66$°C se bazează pe premiza că recipientul va fi supus la tensiuni ce depăşesc limita de curgere.

Aprecierea temperaturii minime admisibile conform diagramei Pellini-Puzak este oarecum exagerată, deoarece, de cele mai multe ori, admite defecte prea mari de material şi nu face o diferenţiere între un utilaj solicitat static sau dinamic, temperaturile minime rezultînd mai scăzute ca valoare decît la alte metode, ceea ce face ca metoda să nu fie aplicabilă în unele cazuri, fiind prea acoperitoare.

2. Metoda ISCIR [8]

Conform acestei prescripţii, temperatura minimă de lucru este temperatura pe care o atinge peretele metalic al recipientului în cazul existenţei a cel puţin 20% din valoarea presiunii de calcul.

Temperatura minimă admisibilă a metalului respectiv, temperatura de calcul trebuie să fie egală sau inferioară temperaturii minime de lucru. Prescripţia impune ca temperatura de referinţă T_{kv} să fie egală sau mai mică decît temperatura minimă admisibilă, fixînd ca valoare minimă pentru energia de rupere 28J.

Este o metodă simplistă care nu ţine cont de felul solicitării, de nivelul de tensiuni şi nici de mărimea defectului din material.

3. Metoda IRSID [2]

Metoda IRSID este bazată pe relaţiile din mecanica ruperii elastice liniare care, în condiţiile plane de deformare, permit corelarea caracteristicilor materialului cu nivelul de tensiune şi cu lungimea defectului din material.

În cazul elementelor de construcţie cu grosimea de 110 mm, a fost acceptată, în mod convenţional existenţa unui defect semieliptic de suprafaţă, avînd dimensiunea 20 a = mm.

În aceste condiţii, a fost calculată valoarea minimă a tenacităţii la rupere K_{Ic} pe care trebuie să o aibă materialul la temperatura minimă admisibilă $T_{a\ min}$ pentru ca să nu se producă ruperea la o tensiune egală cu limita de curgere. Dacă se notează cu TK_{Ic} temperatura la care tenacitatea la rupere a materialului are valoarea calculată, condiţia de evitare a ruperii se scrie:

$$T_{a\ min} \geqslant TK_{Ic}$$

În baza relaţiei empirice dintre tenacitatea la rupere K_{Ic} şi rezilienţa Charpy V, luînd în consideraţie şi devierile de la grosimea de referinţă ΔTe şi decalarea temperaturii de tranziţie datorită vitezei de solicitare ΔT_v, relaţia se poate scrie:

$$T_{a\ min} \geqslant 1{,}4\ T_{kv} + \beta + 25 + \Delta\ Ts + \Delta\ TV$$

unde:

T_{kv} este temperatura, °C la care energia de rupere KV este egală cu 27 J.

β — o mărime exprimată în °C a cărei valoare depinde de limita de curgere σ_c (N/mm²) a materialului:

$$\beta = \ln\left(\frac{(\sigma_c}{360} = \frac{1}{3}\right);$$

$\Delta T_s = 0$ pentru $s \geqslant 110$ mm
$\Delta T_s = 0{,}53s - 59$ pentru $110 > s \geqslant 60$
$\Delta T_s = 0{,}97s - 85$ pentru $60 > s \geqslant 30$
$\Delta T_s = 1{,}80s - 110$ pentru $30 > s \geqslant 10$
$\Delta T_v = (83 - 0{,}08\ \sigma_c).\ \varepsilon^{0{,}17}$

în care $\varepsilon(S^{-1})$ este viteza de creştere a deformaţiei speciale reale:

$\varepsilon = 10 \cdot S^{-1}$, pentru solicitări policiclice;
$\varepsilon = 10^{-1} \cdot S^{-1}$, pentru solicitări oligociclice;
$\varepsilon = 10^{-4} \cdot S^{-1}$, pentru solicitări statice.

Această metodă pare a fi completă, deoarece ia în consideraţie toţi factorii care influenţează ruperea fragilă a unui material.

4. Metoda B S 5500 [9]

În anexa D a standardului britanic BS 5 500, se indică o metodă de determinare a temperaturii de calcul şi, respectiv, temperaturii de referinţă a materialului.

Temperatura de calcul va fi cea mai scăzută valoare dintre următoarele temperaturi:

a) temperatura cea mai scăzută a metalului, în condiţiile unei încercări ce duce la o tensiune de $2\ \sigma_a/3$, unde σ_a este tensiunea admisibilă a materialului;

b) 10°C peste temperatura cea mai scăzută a metalului, în condiţiile unei tensiuni mai mare sau egală cu 50 N/mm², dar nu mai mare decît 2 $\sigma_a/3$;

c) 50°C peste temperatura cea mai scăzută a metalului, în condiţiile unei tensiuni care să nu depăşească 50N/mm²; în acest caz, la calculul tensiunii trebuie să se ţină seama de presiunea interioară sau exterioară, înălţimea coloanei de lichid şi greutatea proprie.

Temperatura de referinţă se obţine din figurile 7 şi 8 date în standard [9], în care grosimea de referinţă se stabileşte în funcţie de forma constructivă a piesei (pentru sudură de colţ grosimea de referinţă a celor două elemente sudate se va lua egală cu grosimea elementului mai gros).

5. Metoda ISO [10]

Conform acestei metode, se stabileşte din diagrame grupa de materiale în funcţie de rezistenţa la rupere, temperatura de calcul şi grosimea de referinţă (asemănătoare cu cea din BS 5 500). În funcţie de grupa de material, temperatura de calcul şi grosimea de referinţă, se stabileşte din diagrame temperatura la care trebuie garantată rezilienţa şi apoi din tabele ajutătoare valoarea rezilienţei prescrise.

II APLICAŢII

1. O coloană înaltă de 45 m funcţionează cu etilenă la o presiune de 5 bar şi o presiune de calcul de 10 bar. Coloana este executată din tablă sudată groasă de 15 mm din 10 Ni 14(W1.5 637) după DIN 17 007, avînd un coeficient de rezistenţă a sudurii de $\varphi = 0{,}8$. Coloana este prevăzută la exterior cu izolaţie termică. Coloana este supusă la solicitări statice şi are un diametru de 2 000 mm.

La presiunea de 2 bar (20% din valoarea presiunii de calcul), temperatura etilenei este de −84°C iar la 0 bar (suprapresiune) −104°C.

a. Metoda Pellini — Puzak

Pentru materialul 10 Ni 14 rezultă:

$$\sigma_r = 500 \text{ N/mm}^2;$$
$$\sigma_c = 350 \text{ N/mm}^2.$$

Considerînd un adaos de coroziune $C = 3$ mm se calculează tensiunea datorată presiunii:

$$\sigma = \frac{p \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot (s - c)} = \frac{1 \cdot 2000}{2 \cdot 0{,}8\,(15-3)} = 104 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

Temperatura minimă de lucru, care trebuie să fie şi temperatura minimă admisibilă a metalului, este −104°C.

Deci, se poate folosi criteriul $NDT + 16$°C, tensiunea în manta fiind inferioară valorii 1/2 σ_c. Se poate scrie:

$$T_{a\,\min} \geqslant NDT + 16°\text{C}$$

Folosind relaţia de legătură dintre *NDT* şi *TKV* după VDE:

$$NDT = -9 + 0{,}76\ T_{kv}$$

şi înlocuind *NDT* în relaţia precedentă se obţine:

$$-104 \geqslant -9 + 0{,}76\ T_{kv} + 16$$
$$T_{kv} = -\frac{111}{0{,}76} = -146°\text{C}$$

b. Metoda C4

conform prescripţiei C4:

$$T_{kv} = T_c = T_{a\,\min} = -104°\text{C}$$

Temperatura minimă de lucru în condiţii de solicitare este −84°C, care se alege şi ca valoare pentru temperatura de calcul.

Deci:

$$T_{kc} = -84°\text{C}.$$

c. Metoda IRSID

Se calculează pe rînd β, ΔT_s, ΔT_v

$$\beta = \ln\left(\frac{\sigma_c}{360} - \frac{1}{3}\right) = \ln\left(\frac{350}{360} - \frac{1}{3}\right) = -0{,}44°\text{C}$$

ceea ce se poate neglija:

$$\Delta T_s = 1{,}8s - 110 = 1{,}8 \cdot 15 - 110 = -83°\text{C}$$
$$\Delta T_v = (83 - 0{,}08\,\sigma_c)\,\varepsilon^{0{,}17} = 0{,}11°\text{C}$$

Înlocuind aceste date în relaţia:

$$T_{a\,\min} \geqslant 1{,}4\ T_{kv} + \beta + 25 + \Delta T_s + \Delta T_v -$$
$$-104 \geqslant 1{,}4\ T_{kv} + 25 - 83: \quad T_{kv} = -32°\text{C}$$

d. Metoda B S 5500

Tensiunea datorată înălţimii coloanei de lichid şi a celorlalte încărcări este de 46 N/mm². Se calculează cele trei temperaturi corespunzătoare celor trei variante de calcul.

Presiunea de calcul este de: $1 - 0{,}45 = 0{,}55 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$.

La o tensiune egală cu $\frac{2}{3}\sigma_a$ pentru $\sigma_a = \frac{1}{2}\sigma_c$ corespunde o presiune de vapori de:

$$p_c \frac{\frac{2}{3}\sigma_a - 46}{\sigma_a - 46} = 0{,}55 \frac{\frac{2}{3} \cdot 175 - 46}{175 - 46} = 0{,}3 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

Acestei presiuni îi corespunde o temperatură de −70°C.

La o tensiune de 50 N/mm², corespunde o presiune de vapori de:

$$0{,}55 \frac{50 - 46}{175 - 46} = 0{,}017 \text{ N/mm}^2.$$

căreia îi corespunde o temperatură de −104°C.

Deci $-104 + 10 = -94$°C.

În ultimul caz, rezultă o temperatură de:

$$-104 + 50 = -64°\text{C}.$$

Dintre aceste trei temperaturi (−70; −94 şi −64°C), cea mai scăzută este −94°C.

e. *Metoda ISO*

Coloana este executată dintr-un oţel care prezintă o zonă de tranziţie şi care are un conţinut de minimum 3,2% Ni. Coloana va fi supusă în întregime unui tratament termic după sudare.

Se alege temperatura de calcul egală cu temperatura minimă de lucru. După [10, fig 4], pentru temperatura de calcul de −104°C şi grosimea de 15 mm se recomandă un material de tip *F* corespunzător oţelului folosit, şi, de asemenea (tabelul II) se recomandă la −104°C o rezilienţă *KCV* de 27 J, ceea ce corespunde unei energii de rupere de 22 J.

2. Un recipient care lucrează cu amestec propan + propilenă la o presiune de calcul de 18 bar şi la o temperatură minimă de −47°C este executat din tablă sudată, groasă de 10 mm, din R 52·7 a, după STAS 2883/2-80, avînd un coeficient de rezistenţă a sudurii de $\varphi = 0{,}8$. Recipientul este orizontal, supus la solicitări statice şi are un diametru de 450 mm.

a. *Metoda Pellini*

Pentru materialul R 52·7 a, rezultă, conform STAS 2883/2-80:

$$\sigma_r = 510 \text{ N/mm}^2;$$
$$\sigma_c = 350 \text{ N/mm}^2;$$

considerînd un adaos de coroziune $C = 3$, se calculează tensiunea efectivă din peretele rezervorului.

Temperatura de calcul se ia egală cu temperatura minimă de lucru. Se alege criteriul $NDT + 16°C$:

$$T_{a\,\min} \geqslant NDT + 16°C$$

folosind tot relaţia după VDE şi făcînd înlocuirile în relaţia de mai sus:

$$-47 \geqslant -9 + 0{,}76\,T_{kv} + 16$$

$$T_{kv} \leqslant -\frac{54}{0{,}76} = -71°C$$

b. *Metoda C4*

Temperatura minimă de lucru se alege ca temperatura de calcul. La presiunea de 3,6 bar propilena are −15°C:

$T_c = T_{kv} = -15°C$.

c. *Metoda IRSID*

Se calculează pe rînd β, ΔT_s şi ΔT_v

$$\beta = \ln\left(\frac{\sigma_c}{360} - \frac{1}{3}\right) = \ln\left(\frac{350}{360} - \frac{1}{3}\right) = -0{,}44°C$$

ceea ce este neglijabil:

$$\Delta T_s = 1{,}8\,s - 110 = 1{,}8 \cdot 10 - 110 = -92°C$$
$$\Delta T_v = (0{,}83 - 0{,}08\,\sigma_c)\,\varepsilon^{0{,}17} = 0{,}11°C$$

Înlocuind aceste date în relaţia:

$$T_{a\,\min} \geqslant 1{,}4\,T_{kv} + \beta + 25 + \Delta T_s + \Delta T_v$$
$$-47 \geqslant 1{,}4\,T_{kv} + 25 - 92 \qquad T_{kv} = 14°C$$

d. *Metoda B S 5500*

Tensiunea datorită coloanei de lichid şi celorlalte încărcări este neglijabilă.

Se calculează cele trei temperaturi corespunzătoare celor trei variante de calcul.

La o tensiune egală cu 2/3 σ_a (pentru un $\sigma_a = 1/2\sigma_c$) corespunde o presiune de vapori de:

$$p_c \frac{\frac{2}{3}\sigma_a}{\sigma_a} = 1{,}8\,\frac{2}{3} = 1{,}2\,\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

Acestei presiuni îi corespunde o temperatură de +25°C.

La o tensiune de 50 N/mm² corespunde o presiune de vapori de:

$$p_c \frac{50}{\sigma_a} = 1{,}8\,\frac{50}{175} = 0{,}51\,\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

căreia îi corespunde o temperatură de −5°C.

Pentru cazul doi: $-5 + 10 = +5°C$.

Pentru ultimul caz, rezultă o temperatură de $-47 + 50 = +3°C$.

e. *Metoda ISO*

Din [10 fig. 4 A], reiese că este nevoie de un material tip C, care corespnde cu cel folosit şi, de asemenea (tabelul II), rezultă că trebuie asigurată o rezilienţă *KCV* de 41 J pentru valoarea temperaturii de 0°C, ceea ce corespunde unei energii de rupere de 33 J.

III. CONCLUZII

În cazul funcţionării la temperaturi scăzute, este necesar să se folosească materiale rezistente la aceste temperaturi. Proba cea mai edificatoare, care să ateste rezistenţa la aceste temperaturi este proba de rezilienţă sau energia de rupere. Stabilirea temperaturii la care trebuie făcută această probă este însă incertă; în această lucrare s-au prezentat mai multe metode care, după cum reiese din cele 2 exemple studiate, dau valori foarte diferite. Valorile obţinute sînt sintetizate în tabel.

Metoda	Temperaturi, °C, şi valoarea energiei de rupere, J, care trebuie garantate	
	ex. 1	ex. 2
Pellini	−146 (27)	−71 (27)
C4	−104 (28)	−15 (28)
IRSID	−32 (27)	14 (27)
B.S. 5500	−94 (40)	3 (40)
ISO	−104 (22)	0° (33)

Se observă că, în ambele cazuri (şi în general), metoda Pellini este cea mai acoperitoare, permiţînd defecte de dimensiuni exagerate.

La extrema cealaltă, cea mai optimistă este metoda IRSID.

Metoda folosită în ţara noastră este acoperitoare şi uneori, poate, puţin prea restrictivă, deoarece nu ţine cont de influenţa grosimii materialului, de nivelul de tensiuni şi de felul solicitării.

Bibliografie

1. CIOCLOV, D., „Mecanica ruperii materialelor", Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1977.
2. CHESA, I., LAŞCU — SIMION, N. NEDELCU, C., RIZESCU, C. şi TEODORESCU, M., „Alegerea şi utilizarea oţelurilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
6. PANĂ, T., „Aplicaţii inginereşti ale mecanicii ruperilor", Ed. Tehnică Bucureşti, 1974.
4. HARVEY, I. F., „Modern Pressure Vessels", Van Nostrand, New York, 1974.
5. MOCANU, D. R., „Încercarea materialelor", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
6. PELLINI, W. S., Welding Research Supplement, mart., 1971, p. 91.
7. NICHOLS, R. W., „Developments în Pressure Vesse lTechnology". Applied Science Publishers, London, 1979.
8. * * *, Prescripţii tehnice ISCIR, C4 — 83, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
9. * * *, BS 5500, Appendix D, iun., 1982.
10. * * *, ISO/TC 11/SC 2/WG 15 (NL — 3) 5, Requirements for the Prevention of Brittle Fracture, sep., 1971.

Intrat în redacţie: 24.IX.1986.

recenzii

GUŢALIUK, V. G., NEVSKII, V M., SAFRONOVA, A. S.: Arenfenolaldeghidnyie oligomery. **Oligomerii arenfenolaldehidici.** Ed. „Nauka" a R.S.S. Kazahe, Alma-Ata, 1986, 232 pag.

Modificarea chimică a răşinilor fenolformaldehidice permite mărirea considerabilă a rezistenţei lor electrice, a stabilităţii faţă de apă şi agenţi chimici. Prin introducerea unor hidrocarburi aromatice individuale sau sub formă de amestecuri care rezultă din diferite procese industriale, în sinteza oligomerilor arenfenolformaldehidici se realizează o economie însemnată a fenolului — produs deficitar, iar răşinile astfel obţinute au calităţi superioare faţă de cele fenolformaldehidice în ceea ce priveşte stabilitatea termică şi produsele de carbonizare. Calităţile avantajoase ale acestor răşini şi accesibilitatea hidrocarburilor aromatice de provenienţă cocsochimică sau petrochimică au determinat dezvoltarea cercetărilor în acest domeniu. Autorii precizează că în lucrarea de faţă termenul „răşini arenfenolaldehidice" se aplică pentru produse de condensare concomitentă, din care nu s-au îndepărtat resturile de monomeri iniţiali, iar termenul „oligomeri" se aplică pentru răşinile purificate cu scopul îndepărtării monomerilor iniţiali, fracţii ale acestor răşini şi combinaţiile model, de compoziţie cunoscută, sintetizate în mod special. Răşinile arenfenolformaldehidice conţinînd oxigen sînt denumite formoliţi. În lucrare se descrie stadiul actual de dezvoltare a chimiei unei clase de produse macromoleculare — oligomerii arenfenolaldehidici, ce se obţin din hidrocarburi aromatice, fenoli şi aldehide. Se discută în detaliu două metode de sinteză a acestor oligomeri: fie prin obţinerea oligomerului arenfenolformaldehidic conţinînd oxigen urmată de reacţia cu fenol şi apoi de tratare cu formaldehidă, fie prin reacţie de condensare simultană a unei hidrocarburi aromatice cu fenol şi formaldehidă, într-o singură fază. Se analizează mecanismul de formare a oligomerilor pentru o serie de produse individuale care servesc ca substanţe model pentru fragmente tipice ale co-condensatelor. Un loc important îl ocupă descrierea influenţei solvenţilor şi catalizatorilor asupra mecanismului condensării concomitente a hidrocarburilor aromatice şi fenolilor cu formaldehida şi aldehida acetică. În monografie se dă o descriere a proprietăţilor materialelor compozite pe bază de oligomeri arenfenolformaldehidici şi se arată perspectivele de utilizare a acestora în calitate de lianţi şi plastifianţi pentru fenoplaste. Cartea se compune din două părţi: partea întîia — „Oligomerii ce se obţin prin reacţia formoliţilor cu fenol" şi partea a doua — „Condensarea simultană a hidrocarburilor aromatice, şi a fenolilor cu aldehide". Prima parte include 3 capitole. Primul, intitulat „Răşini arenformaldehidice (formoliţi)" se referă la sinteza formoliţilor din deşeuri industriale: un produs rezidual de la purificarea uleiurilor lubrifiante a cărui compoziţia s-a studiat amănunţit şi unele reziduuri de cracare. Ultimul paragraf se referă la mecanismul formării oligomerilor arenformaldehidici cu conţinut de oxigen (formoliţi). În capitolul 2 autorii se ocupă de sinteza oligomerilor arenfenolformaldehidici în mai multe faze. Capitolul cuprinde următoarele paragrafe: reacţia cu fenol a oligomerilor arenformaldehidici cu conţinut de oxigen (formoliţi), întărirea oligomerilor arenfenolformaldehidici, cercetarea transformărilor termice ale combinaţiilor fenolice model, întărirea oligomerilor arenfenolici şi arenfenolformaldehidici cu combinaţii conţinînd oxigen şi întărirea oligomerilor arenfenolformaldehidici cu hexametilentetramină. Capitolul 3 „Dezagregarea termică şi termooxidativă a oligomerilor arenfenolformaldehidici" se referă la modificările termice ale rezitelor în intervalul de temperatură de 300—600°C şi la carbonizarea oligomerilor fenolformaldehidici şi arenfenolformaldehidici. Partea a două a lucrării recenzate se compune din două capitole. Capitolul 4, „Sinteza oligomerilor arenfenolformaldehidici prin condensarea simultană a hidrocarburilor aromatice, fenolului şi formaldehidei", cuprinde descrierea compoziţiei şi proprietăţilor produselor lichide de la cocsificarea cărbunelui, a fenoformoliţilor obţinuţi pe baza produselor cocsochimice. În continuare se discută materiale compozite pe bază de fenoformoliţi obţinuţi din produse cocsochimice. Ultimul paragraf se referă la oligomerii acenaftenfenolformaldehidici. Cartea se încheie cu capitolul 5 „Oligomeri pe bază de aldehidă acetică", care se compune din paragrafe referitoare la răşinile fenolacetaldehidice, la mecanismul de formare a oligomerilor fenolaldehidici şi la oligomerii arenfenolacetaldehidici. Avînd în vedere faptul că atît problemele valorificării superioare a subproduselor din industria petrochimică şi cocsochimică cît şi dezvoltarea în continuare a fabricării răşinilor fenolformaldehidice sînt actuale în ţara noastră, cartea recenzată poate fi utilă unui mare număr de specialişti din ramurile industriale menţionate.

TAMARA AMBRUS

DOINA COLOŞI-ESCA
ELVIRA TOGĂNEL
MIOARA GABOR
VICTOR V. PAPILIAN
VIRGIL GALEA

Studiu toxicologic al nitrilului propionic în vederea stabilirii de concentraţii maxime admisibile

C.Z.: 547.238:615.9

S-a studiat toxicitatea propionitrilului pe şobolani albi (experiment acut cu doză unică şi repetată), iepuri (efect iritant asupra tegumentelor şi ochilor) şi pe mormoloci de broască (reacţia faunei acvatice). Rezultatele obţinute confirmă gradul înalt de toxicitate atribuit (DL50 ⩽ ⩽ 100 mg/kgc per os la şobolan), precum şi absenţa modificărilor anatomopatologice la nivelul tegumentelor, conjunctivelor, tractului digestiv şi organelor interne. Excepţie a făcut doar splina, a cărei hiperplazie este probabil datorată unei suprasolicitări funcţionale, sub efectul toxicului. S-a stabilit pragul de toxicitate a nitrilului propionic faţă de vieţuitoare acvatice (mormoloci) la 300 mg/l apă (400 µl/l). Datele ce au rezultat din lucrare au permis elaborarea de propuneri de niveluri maxime admisibile pentru nitrilul propionic în atmosfera zonelor de muncă fixate la 0,3 mg/m³ aer (medie permanentă) şi 3 mg/m³ (maximă pentru durate foarte scurte de expunere profesională). Pentru ape de suprafaţă, s-a recomandat să nu se depăşească valoarea de 3 mg/litru.

The toxicity of the propionitrile was tested on white rats (acute experiment with repeated dose), rabbits (irritating effect on eyes and tegument) and on tadpoles (reaction of the aquatic fauna) The results confirm the presumed high degree of toxicity (DL50 ⩽ 100 mg/kgc per os in the case of rats) and the lack of anatomopathological modifications at the level of teguments, of the conjunctiva, of the digestive tube or the internal organs, The spleen was the only exception, its hiperplasia being determined by a functional stress of the toxic effect. The toxicity threshold of the propionitrile for the aquatic fauna (tadpoles) was established to 300 mg/l water (400 µl/l). Suggestions are made regarding the maximal admissible levels of propionitrile in the working medium : permanent average value of 0.3 mg/m³ of air and maximal value of 3 mg/m³ for very short periods of occupational exposure. For surface waters the maximal admissible value is of 3 mg/l.

Была изучена токсичность пропионитрила на белых крысах (острый эксперимент с одной и повторной дозой), зайцах (раздражающий эффект на тегументы и глаза) и головастиках (реакция водной фауны).
Полученные результаты подтверждают высокую степень токсичности (смертельная доза ⩽ 100 мг/кг у крысы), а также отсутсте анатомопатологических модификаций на уровне тегументов, соединительных тканей, пищеварительного тракта и внутренних органов. Исключение составляла селезенка, гиперплазия которой основана, вероятно, на функциональной перенагрузке под эффектом токсика. Был установлен порог токсичности пропионитрила для водных животных (головастиков) на уровне 300 мг/л воды. Полученные данные позволили разработать предложение максимально допустимых концентраций пропионитрила в рабочей атмосфере на уровне 0,3 мг/м³ воздуха (постоянная средняя) и 3 мг/м³ (максимальная, при очень короткой экспозиции). Для поверхностных вод рекомендуется не превышать значение 3 мг/л .

Propionitrilul, denumit şi cianură de etil ($CH_3-CH_2-C\equiv N$) este un lichid incolor, mai uşor decît apa ($d = 0{,}777$), cu miros de migdale amare. Este solubil în apă, uleiuri şi solvenţi organici. Este folosit în sinteze organice [1].

Se cunoaşte de mult timp [2, 3] toxicitatea mare pe care o are nitrilul propionic şi în general nitrilii, pentru mamifere prin metabolizarea rapidă cu eliberare de ioni de cian. Se cunosc dozele medii letale unice per os la şobolan ale propionitrilului stabilite la valori cuprinse între 39—100 mg/kgc, precum şi absorbţia sa transcutanată rapidă şi fără a lăsa urme locale importante. Sînt descrise, de asemenea, meca-

Dr. farm. chim. DOINA COLOŞI-ESCA, doctor ELVIRA TOGĂNEL, biolog MIOARA GABOR, şi prof. dr. doc. chim. VIRGIL GALEA, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică, Cluj-Napoca.

nismele de acţiune toxică şi simptomele, fără a fi totuşi recomandate nivele maxime admisibile pentru aerul zonelor de muncă [4, 5] sau ape reziduale şi de suprafaţă.

Această lucrare are drept scop caracterizarea toxicologică succintă, confirmativă a acestui component prezent în industria chimică indigenă. Rezultatele au servit ca bază pentru întocmirea referatului de avizare sanitară, necesar omologării, sintezei şi utilizării industriale a propionitrilului şi a derivaţilor de sinteză. Referatul de avizare sanitară include în general în formularea sa propuneri de concentraţii maxime admisibile pentru aerul zonelor de muncă, pentru ape reziduale şi/sau ape de suprafaţă.

Lucrarea cuprinde experimente pe şobolan (acut, cu doză unică şi repetată), pe iepure (absorbţia transcutanată, efecte iritante cutanate şi oculare) şi pe mormoloci de broască (efecte asupra faunei acvatice).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Toxicitate acută cu doză unică

Pentru determinarea dozei medii letale a nitrilului propionic dat, s-au folosit 9 loturi a cîte 10 şobolani albi maturi cu greutate medie de 200 g. Administrarea produsului eluat 5% cu ulei vegetal s-a făcut o singură dată (doză unică), intragastric, prin sondă. În funcţie de gradul de letalitate constatat la diferitele doze administrate, s-a stabilit prin calcul cu metodele grafică directă Trevan [6] şi probite Bliss [7] indicatorul global de toxicitate menţionat (DL_{50}). S-a urmărit comportamentul animalelor intoxicate şi aspectul anatomopatologic a cinci organe interne: miocard, ficat, rinichi, splină şi glande suprarenale. Pentru aceasta, organele menţionate au fost fixate în soluţie alcoolică de formol, incluse în parafină şi secţionate la microtom, colorate cu hematoxilină-eozină, şi citite la microscop optic.

2. Toxicitate acută cu doze repetate

Experimental s-a efectuat tot pe şobolan alb, prin administrare în două prize, intragastric la loturi de cîte 10 şobolani femele a unor volume de ulei vegetal conţinînd nitril propionic la nivele de 25 şi 50 mg per kilo-corp şi sacrificarea animalelor rămase în viaţă după 48 h. S-au executat examinări histochimice în ficat şi intestinul subţire, comparativ cu martori care au primit în acelaşi mod doar vehiculul (ulei vegetal), cu metode uzuale [8—10].

3. Potenţialul de iritare cutanată şi oculară

Testările s-au efectuat cu metode uzuale [11], pe loturi de cîte 4 iepuri. Pentru aplicare cutanată, s-au depilat chimic cîte două arii de 5/5 cm în cele două părţi ale medianei dorsale. După 24 h, una din părţi a fost scarificată cu lanţeta şi pe ambele părţi s-a aplicat cîte 25 mg nitril propionic, asigurînd pansarea corespunzătoare scopului. Rezultatele s-au citit după 24 de ore, urmărind iepurii încă 14 zile. Testul Draize s-a executat depunînd cu pipeta cîte 50 mg propionitril în fundul-de-sac conjunctival al unuia dintre ochii iepurelui, cel de-al doilea servind drept martor în compararea rezultatelor.

4. Influenţa asupra faunei acvatice

Acest aspect a fost studiat cu o metodă proprie descrisă în lucrări anterioare [12, 13], pe mormoloci de broască *Rana temporaria* expuşi acţiunii a diferite concentraţii de toxic în apă.

REZULTATE ŞI INTERPRETAREA LOR

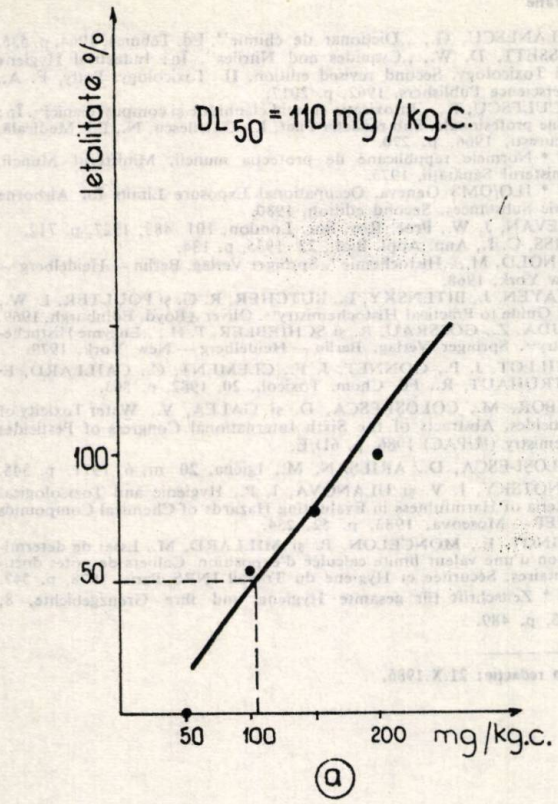
Valorile dozei medii letale stabilite din gradientele de letalitate în funcţie de doză au fost de 110 mg/kg-corp şobolan, calculate cu metoda de calcul Trevan (fig. 1 *a*) şi 100 mg/kg-corp (cu limite de siguranţă la 95% probabilitate, cuprinse între 92 mg şi 108,6 mg/kg-corp) cu metoda Bliss (fig. 1 *b*). Comportamentul animalelor intoxicate a evidenţiat, în general, următoarea simptomatologie: dispnee, cianozarea extremităţilor, paralizie a respiraţiei, decubit ventral pînă la exitus. Examenul macroscopic şi microscopic al organelor interne menţionate nu a relevat modificări în raport cu martorii, cu excepţia splinei, care prezintă o importantă hiperplazie a pulpei albe, ce interesează atît corpusculii malpighieni (regiuni timus dependente), cît şi centrii germinativi (regiuni timus independente).

Modificările histochimice şi histoenzimatice la nivelul ficatului, în comparaţie cu martorii care au primit ulei, au constat în scădere moderată a glicogenului, cu mari variaţii individuale; un grad variabil de încărcare grasă în hepatocite; reacţia $NADH_2$ — tetrazolium reductazei în mitocondrii şi a glucozo-6-fosfatazei din reticul endoplasmic a fost rareori şi numai moderat deficitară, mai adeseori normală sau chiar mai pronunţată decît la martori, sugerînd inducţia enzimatică; adenozin-trifosfataza mitocondrială şi membranară a fost inconstant şi discret modificată.

La nivelul segmentelor de intestin recoltate, analiza enzimelor enterocitare nu a relevat modificări concludente; se remarcă în cîteva cazuri o minimă îngustare a conturului reacţiei fosfatazei alcaline, al G_6P-azei şi o uşoară ştergere a vîrfului vilozităţilor în cadrul reacţiei ATP-azei, care prin inconstanţa şi gradul moderat sînt nesemnificative.

Investigarea potenţialului de iritare termică şi oculară (Testul Draize) a declanşat simptome de intoxicare chimică în diferite grade, fără însă a modifica vizibil ţesuturile (cutanat. conjuctiv, cornee, cristalin) pe aria zonelor de administrare. În acest context, se impune atenţie şi exigenţă sporită la aprecierea rezultatelor şi stabilirea de CMA.

În ceea ce priveşte experimentele pe mormoloci de broască, s-a constatat că la concentraţii mai mari de 1 ml/l, iar apă (777 mg/l) propionitrilul omoară toţi indivizii în 24 h următoare, la concentraţii superioare, chiar în primele 45 min. La această valoare, însă, şi la altele mai mici, se constată apariţia după o oră de la imersia lor în lichid, că mormolocii cad temporar într-o stare de ataxie, care durează mai multe ore, după care îşi revin. Totuşi, la nivelul de concentraţie menţionat, mor după trei zile peste 50% dintre mormoloci, astfel că acest nivel a fost considerat prag de letalitate. Pragul de toxicitate (esenţial în stabilirea nivelelor maxime admisibile în



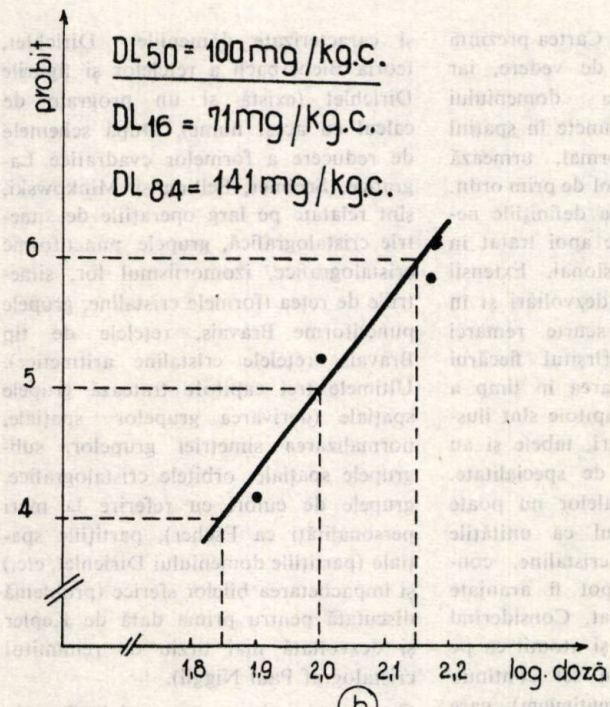


Fig. 1. Determinarea dozei medii letale (DL_{50}) a nitrilului acidului propionic:
a — cu metoda matematică directă Trevan; *b* — cu metoda probitelor Bliss.

ape) s-a delimitat la valoarea de 0,4 ml/l (circa 300 mg/l) apă, concentrație la care nu s-au mai semnalat efecte toxice care puteau fi puse pe seama propionitrilului.

Tabelul 1

EFECTUL LETAL ÎN TIMP AL DIFERITELOR CONCENTRAȚII DE NITRIL PROPIONIC ASUPRA MORMOLOCILOR DE *RANA TEMPORARIA*

Doza/100 ml H_2O, ml	pH	Nr. animale lot	Mortalitate 3'	5'	10'	15'	20'	25'	45'	1h	2h	2¼ h	3h	8h	24h	48h	72h	96h	120h
0,5	9—10	10		10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,4		10			10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,3		10				—	—	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	8	10							10/10	cad la fundul vasului, apoi își revin					10/10	—	—	—	—
0,1		10									10/10	cad la fundul vasului, apoi își revin					6/10	6/10	6/10
0,06		10									10/10	,,		0	0	0	0	0	0
0,05		10									10/10	,,		0	0	0	0	0	0
0,04		10		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,02		10		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,01	6	10		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

CONCLUZII

Doza medie letală stabilită de 100 mg/kg p.o. la şobolan permite încadrarea propionitrilului în clasa a III-a a substanţelor înalt toxice [14], cu grad mare de periculozitate. Aplicînd o metodă de calcul dată [15], precum şi coeficienţii de securitate recomandaţi la interpolarea rezultatelor de la animal la om, s-a propus adoptarea provizorie pe timp de trei ani (pentru acumulare de observaţii epidemiologice) a valorii de 0,3 mg/m³ aer în zonele de muncă drept concentraţie medie, permanent admisibilă pe parcursul a 8 h zilnic pentru nitrilul propionic studiat. Ca nivel maxim de excepţie, admisibil doar pentru durate scurte şi rare, s-a propus valoarea de 3 mg/m³ aer.

Pe baza studiului efectuat pe mormoloci de broască se consideră că în absenţa altor substanţe cu acţiune similară, concentraţia de 3 mg propionitril per litru apă de suprafaţă nu va afecta nici vieţuitoare acvatice mai sensibile [16], şi prin urmare s-a recomandat adoptarea acesteia ca limită de concentraţie admisibilă pentru nitrilul propionic în aceste ape.

Bibliografie

1. BĂLĂNESCU, G., „Dicţionar de chimie", Ed. Tehnică, 1964, p. 535.
2. FASSETT, D. W., „Cyanides and Nitriles". În: Industrial Hygiene and Toxicology. Second revised edition. II Toxicology. Patty, F. A., Interscience Publishers, 1962, p. 2017.
3. NICULESCU, T., „Intoxicaţia cu acid cianhidric şi compuşi cianici". În: Bolile profesionale. Sub redacţia Pilat, L., Gavrilescu, N., Ed. Medicală, Bucureşti, 1966, p. 270.
4. * * * Normele republicane de protecţia muncii, Ministerul Muncii, Ministerul Sănătăţii, 1975.
5. * * * ILO/OMS Geneva, Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances. Second edition, 1980.
6. TREVAN, J. W., Proc. Roy. Soc. London. 101. 483, 1927, p. 712.
7. BLISS, C. I., Ann. Appl. Biol., 22 1935, p. 134.
8. ARNOLD, M., „Histochemie". Springer Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1968.
9. CHAYEN, J., BITENSKY, L., BUTCHER, R. G. şi POULTER, L. W., „A Guide to Practical Histochemistry". Oliver &Boyd, Edinburgh, 1969.
10. LOJDA, Z., GOSSRAU, R. şi SCHIEBLER, T. H., „Enzyme Histochemistry". Springer Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1979.
11. GUILLOT, J. P., GONNET, J. F., CLEMENT, C., CAILLARD, E. şi TRUHAUT, R., Fd. Chem. Toxicol., 20, 1982, p. 563.
12. GABOR, M., COLOŞI-ESCA, D. şi GALEA, V., Water Toxicity of Pesticides. Abstracts of the Sixth International Congress of Pesticides Chemistry (IUPAC) 1986, p. 6D/E.
13. COLOŞI-ESCA, D., ARIEŞAN, M., Igiena, 20 nr. 6, 1971, p. 345.
14. SANOTSKY, I. V. şi ULANOVA, I. P., Hygienic and Toxicological Criteria of Harmfulness in Evaluating Hazards of Chemical Compounds UNEP — Moscova, 1983, p. 52, 254.
15. QUINOT, E., MONCELON, B. şi MILLARD, M., Essai de determination d'une valeur limite calculée d'exposition. Cahiers de notes documentaires. Sécuritée et Hygiene du Travail INRS Paris, 1978, p. 547.
16. * * * Zeitschrift für gesamte Hygiene und ihre Grenzgebichte, 8, 1985, p. 489.

Intrat în redacţie: 21.X.1986.

recenzii

P. ENGEL: Geometric Crystallography. An Axiomatic Introduction to Crystallography. **Cristalografie geometrică. Introducere axiomatică în cristalografie.** D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Olanda, 1986, 266 pag.

În ultimii zece ani, cristalografia geometrică a început să trezească un deosebit interes în rîndul oamenilor de ştiinţă interesaţi în domeniu. Au fost obţinute astfel rezultate semnificative prin metodele algebrice, geometrice şi teoriei grupurilor. De asemenea, cristalografia clasică tridimensională de tip euclidian a fost extinsă la dimensiuni superioare pentru a putea înţelege mai bine proprietăţile cristalografice ce nu depind de dimensiuni. Scopul cărţii de faţă este de a introduce pe cititor în lumea bogată şi fascinantă a cristalografiei geometrice. Ceea ce se cere cititorului este de a avea noţiuni de bază din domeniul geometriei elementare şi notaţiei topologice, precum şi din teoria grupurilor şi algebra lineară. Cartea prezintă un punct de vedere original al autorului, şi anume, o tratare axiomatică a cristalografiei.

Prin natura sa, cristalografia este geometrică şi, în majoritatea cazurilor, argumentele geometrice sînt cele mai potrivite pentru a fi înţeleasă. Cartea prezintă şi explică acest punct de vedere, iar abordarea axiomatică a domeniului pleacă de la seturi de puncte în spaţiul euclidian. În mod normal, urmează simetria, care joacă un rol de prim ordn. Fiecare capitol începe cu definiţiile necesare, iar subiectul este apoi tratat în spaţiul bi- şi tridimensional. Extensii ale capitolelor prezintă dezvoltări şi în spaţii superioare, iar scurte remarci istorice adăugate la sfîrşitul fiecărui capitol prezintă dezvoltarea în timp a domeniului. Cele zece capitole sînt ilustrate cu numeroase figuri, tabele şi au o bogată bibliografie de specialitate. Forma regulată a cristalelor nu poate decît să sugereze faptul că unităţile constructoare atomice cristaline, congruente între ele, nu pot fi aranjate decît într-un mod regulat. Considerînd cristalul ca fiind infinit şi atomii ca pe nişte puncte, rezultă un set continuu de puncte (denumit **discontinuum**), care joacă un rol esenţial în cristalografie. Pe de altă parte, asemenea seturi de puncte sînt deosebit de importante în unele domenii din matematică sau fizică. Sînt prezentate definiţiile de bază ale axiomelor cristalografiei geometrice, spaţiul vectorial euclidian, mişcările rigide, operatorii de simetrie. Sînt definite şi caracterizate domeniile Dirichlet, teoria Bieberbach a reţelelor şi figurile Dirichlet (există şi un program de calcul cu acest nume). După schemele de reducere a formelor cvadratice Lagrange, Seebner, Selling şi Minkowski, sînt relatate pe larg operaţiile de simetrie cristalografică, grupele punctiforme cristalografice, izomorfismul lor, simetriile de reţea (formele cristaline, grupele punctiforme Bravais, reţelele de tip Bravais, reţelele cristaline aritmetice). Ultimele trei capitole tratează grupele spaţiale (derivarea grupelor spaţiale, normalizarea simetriei grupelor, subgrupele spaţiale, orbitele cristalografice, grupele de culori cu referire la mari personalităţi ca Escher), partiţiile spaţiale (partiţiile domeniului Dirichlet, etc.) şi împachetarea bilelor sferice (problemă discutată pentru prima dată de Kepler şi dezvoltată mai tîrziu de renumitul cristalograf Paul Niggli).

Cartea se adresează specialiştilor în domeniu, iar celor atraşi de formele simetrice întîlnite în natură sau arhitectură le poate explica cum formele de tip Escher pot fi obţinute prin tratarea matematică a structurii atomice sau ionice a cristalelor ideale.

D. I. MARCHIDAN

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Creșterea importului i de uree în R. P. Chineză

Producția de îngrășăminte chimice a R. P. Chineze, realizată în perioada ianuarie-noiembrie 1986, a crescut cu 4,1% comparativ cu aceeași perioadă a anului anterior, ajungînd la 13,03 mil. t s.a.. Cu toate acestea, R. P. Chineză a hotărît recent să importe, în continuare, unele cantități importante de îngrășăminte; astfel, în anul 1987, cantitățile de uree și DAP ce se vor importa, vor depăși cantitățile importate, din aceleași sortimente, în anul 1986. În ultimele luni ale anului 1986, China a achiziționat din import peste 3 mil.t uree și circa 600 mii t DAP (tabelul 1).
Consumul total de îngrășăminte chimice poate fi pus în legătură cu producția de cereale care, în anul 1986, a fost estimată la volumul de 390 mil. t, puțin peste nivelul anului 1985, dar încă situată sub necesarul național.

Tabelul 1

IMPORTUL DE ÎNG RĂȘĂMINTE CHIMICE AL R. P. CHINEZE ÎN ANUL 1987

Furnizor/țara	Import, t	Preț de achiziție, c&f, dolari/t
Uree:		89
— Kuweit	400 000	89
— Arabia Saudită	200 000	89
— U.R.S.S.	1 100 000	89/90
— R.S. România	700 000	acord guvernamental
— Abu Dhabi	150 000	89
— Quatar	200 000	96
— Alte țări	350 000	89/90
Total	3 100 000	
DAP:		
— Phoschem	100 000	125/126 f.o.b. vrac
— Gardinier	100 000	125/126 (S.U.A.)
— Jordan	70 000	148 (Aqaba)
— Philiphas	90 000	—
— Alții	250 000	125/126 (S.U.A.)
Total	610 000	

Societatea importatoare chineză Sinochem contractează din exterior cantități mari de îngrășăminte chimice în perioadele de scădere a prețului acestora; conjunctura actuală a prețului îngrășămintelor chimice pe piața mondială este favorabilă concretizării politicii comerciale chineze; ca urmare, se așteaptă, ca în anul 1987 importul să se ridice la circa 4—5 mil. t uree (previzibil și din datele din tabelul 1), depășind nivelul maxim atins la import în anul 1984, care a fost de 4,4 mil. t. Pentru anul 1987, se așteaptă concretizarea unor contracte noi de import de îngrășăminte chimice din țări ca R. S. Cehoslovacă, R. P. Ungară și R. S. F. Iugoslavia.

Fertilizer International, nr. 242, 15 ian. 1987, p. 12.

G.M.

Modernizarea instalațiilor de amoniac din Spania

Firma Tecnicas Reunidos din Spania a încheiat un contract în valoare de 3 000 mil. pesetas pentru a converti instalația de amoniac din localitatea Huelva (firma ERT Huelva) să funcționeze cu gaze naturale, în loc de nafta.
Contractul include și alte modificări ale instalației, toate, avînd ca obiectiv final reducerea consumului energetic al instalației cu 15%. Ingineria de bază va fi oferită de firma Kellogg, în timp ce proiectarea de detaliu și coordonarea generală a realizării modificărilor tehnologice vor fi asigurate de firma Tecnicas Reunidos. Punerea în funcțiune a instalației modernizate este programată pentru trimestrul al II-lea 1988.
În același timp, firma Tecnicas Reunidas a încheiat și un alt contract de modernizare a instalației de uree amplasată în localitatea Huelva folosindu-se tehnologia ACES elaborată de firma Toyo. Acest contract, în valoare de 900 mil. pesetas, se referă la reproiectarea totală a instalației și înlocuirea fazei de sinteză.
Recurgerea la tehnologia ACES reduce consumul de abur și crește capacitatea de producție cu aprox. 25%, ajungîndu-se la 750 t/zi.

Fertilizer International nr. 243, 29 ian. 1987, p. 7.

G.M.

Evoluții în industria îngrășămintelor chimice din India

La Seminarul anual ținut la New Delhi în 1986 de „The Fertilizer Association of India" au fost reliefate următoarele preocupări ale celor ce lucrează în domeniul îngrășămintelor chimice din India:
— necesitatea supunerii tuturor instalațiilor de fabricație a îngrășămintelor chimice din India procesului de modernizare. Modernizarea va trebui să asigure reducerea consumului energetic (criteriu prioritar de modernizare), îmbunătățirea calității produselor, reducerea prețului de cost, protejarea mediului ambiant. Compensarea cheltuielilor de modernizare se va face pe seama reducerii costurilor de fabricație și a creșterii nivelului calitativ al produselor;
— la considerarea capacității de fabricație optimă economic pentru condițiile din India, se recomandă instalațiile de mare capacitate pentru investițiile viitoare; acestea au consumuri specifice tehnologice mai reduse, și prețuri de cost mai mici. Investițiile mari, însă, pun probleme de marketing pentru produse și de realizare a unei infrastructuri de producție complexe și scumpe; trebuie, în egală măsură, să se țină seama și de specificul unor factori locali, care pot duce la ideea existenței unui optim național între întreprinderile de mici și cele de mari dimensiuni din domeniul fabricării îngrășămintelor chimice;
— maximizarea utilizării capacităților de producție existente;
— găsirea surselor de finanțare a acțiunii de modernizare a instalațiilor tehnologice și de procurare a tehnologiilor necesare.

Fertilizer International, nr. 242, 15 ian. 1987, p. 34.

G.M.

Închiderea unei instalații de amoniac a firmei Chevron

Firma Chevron Chemical a închis instalația de amoniac anhidru amplasată în localitatea Pascagoula, Min., S.U.A., din cauza prețului redus al amoniacului anhidru pe piața din S.U.A.
Instalația, cu capacitatea de 14 500 t/zi, a fost oprită în ianuarie 1987, cei 40 angajați ai firmei fiind redistribuiți la rafinăriile din zonă.
Compania Chevron apreciază că instalația de la Pascagoula este una dintre cele mai eficiente instalații de amoniac din industria îngrășămintelor azotoase din S.U.A.; ea este alimentată cu gaz natural din zăcămîntul marin din zona Mississippi, dar în conjunctura existentă a îngrășămintelor chimice azotoase (prețuri scăzute, import de amoniac etc.), firma nu-și acoperă costurile de fabricație. Specialiștii firmei apreciază că situația actuală de depresiune de pe piața amoniacului anhidru a S.U.A. va continua să se mențină în tot cursul anului 1987; contribuie esențial la această conjunctură reducerea planificată a nivelului recoltelor și creșterea importului de îngrășăminte chimice azotoase.
Cînd condițiile pieței vor stimula creșterea prețului, compania Chevron va reporni instalația.

Beneficiarii din Vestul Mijlociu al S.U.A. ai firmei Chevron vor continua să fie aprovizionați cu amoniac din conducta magistrală Gulf Central Pipeline, alimentată cu amoniac de către firma Luling LA, care reprezintă o colaborare între Monsanto și Chevron.

Fertilizer International, nr. 243, 29 ian. 1987, p. 3.

G.M.

Aprecieri asupra evoluției probabile a industriei chimice din S.U.A. în anul 1987

Chemical Manufacturers Assn. din S.U.A. a elaborat un studiu privitor la evoluția industriei chimice din S.U.A. în anul 1987. Concluzia acestui studiu este că în anul 1987 se prevăd rezultate modice pentru industria chimică din S.U.A., ca, de exemplu:

— producția va crește cu 6%, veniturile nete cu peste 10%;
— forța de muncă va rămîne constantă;
— creșterea costurilor va continua să fie modestă, costul materiilor prime va crește cu 1%, salariul orar cu 3%; costul construcțiilor, care au cunoscut o majorare cu 10—12% în ultimii ani, vor crește în 1987 cu numai 3%;
— volumul exporturilor va crește cu peste 4%; importul cu 2%, surplusul dintre export și import va crește valoric cu 8%, față de realizările anului 1986;
— cheltuielile de capital vor crește cu 9%, aproximativ 10% din ele se vor face peste granițe, cu 6% mai mult decît în anul 1986. Ca de obicei, mai mult de 16% din ele vor fi îndreptate către protecția mediului înconjurător, vizînd, mai ales, protecția calității apei și controlul deșeurilor solide. Numai 24% din capital vor fi dirijate către realizarea de noi capacități de fabricație;
— capacitățile de producție vor fi folosite în proporție de 82,3%; se consideră că acest procent este satisfăcător, față de un maximum de 82,9% cît s-a înregistrat în anul 1979.

În anul 1987, încep să se facă simțite efectele favorabile ale restructurării și modernizării industriei chimice efectuate în 1985. În 1986, veniturile industriei chimice s-au ridicat la 13,3 mrd. dolari, adică cu 54,5% mai mult decît în 1985. În anul 1986, veniturile cresc însă cu numai 2,3% față de cele efective ale anului 1981, cînd s-a înregistrat un record de 13 mrd. dolari.

Vînzările totale reprezintă un volum de 216 mrd. dolari în 1986, cu 1% mai puțin decît în anul 1985.

Surplusul exportului crește cu 5%, sau 7,6 mrd. dolari față de 1986; exporturile vor ajunge în 1987 la un volum de 22,7 mrd. dolari sau 10,5% din totalul producției. Importurile continuă să crească cu 4% față de 1985 cînd s-a atins un record de 15,1 mrd. dolari. Se apreciază că rezultatele bune obținute de industria chimică din S.U.A. în anul 1986 se datorează scoaterii din uz a unor fabrici vechi.

Hydrocarbon Processing, ian. 1987, p. 15

G.M.

Poluarea cu bioxid de sulf studiată în R. S. Cehoslovacă

Guvernele din R.D. Germană și R. S. Cehoslovacă au semnat o înțelegere pe 5 ani pentru a-și conjuga eforturile în vederea combaterii poluării cu SO_2 în țările lor.

Cele două țări stabilesc să coopereze în dezvoltarea procedeelor de reducere a emisiilor de SO_2 și NO_2, intenționînd să introducă echipament antipoluant în mai mult de 30 de centrale de forță, instalații de încălzire și întreprinderi industriale. Cooperarea se va extinde asupra protecției pădurilor, evitării ploilor acide etc. Se prevede o amplificare a eforturilor ce se depun în R. S. Cehoslovacă pentru controlul procesului de poluare cu SO_2, bioxidul de sulf emis în atmosferă reprezintă peste 3 mil. t/an.

În R. S. Cehoslovacă, aproximativ 80% din totalul de SO_2 emis în atmosferă provine din arderea lignitului și a cărbunelui brun în centralele de forță (75% din totalul SO_2) și restul din industrie (diferența de 470 mii t/an SO_2).

Ca urmare a preocupărilor de protecție a mediului, se așteaptă ca pierderile de SO_2 din atmosferă să se reducă la 70% față de nivelul înregistrat în anul 1980.

Sulphur, nr. 188, ian.—febr. 1987, p. 9.

G.M.

Reducerea pierderilor de nitrați în sol

Fermierii din Europa Occidentală sînt supuși unor presiuni puternice de reducere a volumului îngrășămintelor chimice utilizate în producția agricolă, reducere impusă de necesitatea diminuării pierderilor de nitrați în sol și de stocurile mari existente de produse agricole.

Dacă în trecutul apropiat atenția celor ce se ocupă de protecția mediului înconjurător a fost concentrată asupra ploilor acide, în prezent și în viitor, obiectivul principal va fi constituit de pierderile de nitrați în cereale, în sol și de contaminarea recoltelor și solului cu metale grele de tipul cadmiului, de exemplu. Pierderile de nitrați în sol și impactul acestora asupra apelor curgătoare, lacurilor și mărilor devin obiective politice majore. În Danemarca, guvernul a propus o reducere cu 30% a consumului de îngrășăminte chimice; posibilitatea reducerii pierderilor de nitrați în sol se găsește, ca obiectiv al discuțiilor, în Anglia și R. F. Germania. O reducere cu 30% a utilizării îngrășămintelor chimice pare să se generalizeze, ca dorință, în toate țările din Europa Occidentală.

Fermierii nu sînt însă de acord cu această reducere care va afecta veniturile lor. Ei nu doresc să se considere egalitate relația: poluare = utilizarea îngrășămintelor chimice. În realitate, nu tot volumul de nitrați din mediul înconjurător provine din acțiunea îngrășămintelor chimice asupra solului (mai ales a fazei de aplicare).

Reducerea surplusului de produse agricole în țările industrializate poate afecta dozele aplicate în agricultură, dar nu va duce implicit și la scăderea cerută a pierderilor de azotați în sol, deoarece procesul productiv în agricultură continuă să rămînă puternic intensiv, deci se consumă, în continuare, mari cantități de îngrășăminte chimice. Acțiunea de reducere a pierderilor de azot devine complexă și complicată și ca urmare a volumului redus a cunoștințelor actuale asupra mecanismului pierderilor.

Fertilizer International, nr. 244, 12 feb. 1987, p. 1.

G.M.

Eforturi financiare pentru elaborarea unui produs pesticid

În totalul cheltuielilor de elaborare a unui nou produs cu proprietăți pesticide, cheltuielile aferente testelor toxicologice au o pondere importantă, așa cum rezultă din datele înscrise în tabelele: 1- structura cheltuielilor pentru descoperirea-avizarea unui pesticid în condițiile din S.U.A., și 2- în condițiile R. F. Germania.

Tabelul 1

STRUCTURA CHELTUIELILOR DE ELABORARE-AVIZARE A UNUI PRODUS PESTICID, ÎN S.U.A.

	1967	1970	1975	1980	1983
Sinteză și selecție	34	31	22	22	28
Testare în cîmp	30	32	29	21	16
Teste toxicologice, metabolice etc.	14	13	18	28	27
Dezvoltarea procesului de fabricație și condiționare	17	18	21	20	21
Înregistrare și costuri administrative	5	6	10	9	8
Total	100	100	100	100	100

Este evidentă creșterea ponderii cheltuielilor cu testele toxicologice cu aproape 100% în perioada 1967—1983, urmare a reglementărilor guvernamentale privitoare la protecția mediului înconjurător și la amplificarea cunoștințelor acumulate în timp asupra influenței substanțelor pesticide asupra plantelor, oamenilor și animalelor.

Tabelul 2

COSTUL PROBELOR TOXICOLOGICE LA ELABORAREA UNUI PESTICID ÎN CONDIȚIILE DIN R. F. GERMANIA

Proba	Cost, DM
Toxicitatea modului de aplicare:	
— asupra substanței active și a modului de formulare	80 000
Toxicitatea acută și subacută	390—450 000
Toxicitatea chimică asupra:	
— câinilor (de 1 an)	500 000
— șobolani (de 2 ani)	1 200 000
— geneticii cancerului	1 500 000
— șoarecilor (de 2 ani)	1 00 0000
Explorări speciale:	
— mutații genetice	90 000
— diverse teste	sub 140 000
— reproducția șobolanilor (3 generații)	sub 550 000
— teratogenetică (șobolani, canișI)	85 000
— neurotoxicitate	40 000
Total	3 900—4 400 000

Cheltuielile totale pentru activitatea de cercetare — dezvoltare a unui produs pesticid prezintă în R. F. Germania 23,6—26,1 mil. DM, din care, cheltuielile cu cercetarea-testarea toxicologică reprezintă 18%, cu tratarea reziduurilor ș cercetarea metabolismului acestora, 13%, testele biologice 34,% sinteza și formularea (condiționarea pesticidului) 29% și înregistrarea noului produs 6%.

Chemische Industrie, nr. 3, 1987 , p. 76—79.

G.M.

Evoluția producției fibrelor chimice

Pe fundalul menținerii relativ constante a producției fibrelor chimice în Europa Occidentală, S.U.A., și Japonia, producția totală mondială de fibre chimice continuă să crească de la 10 671 mii t în anul 1975, la 16 721 mii t în anul 1986, așa cum se poate observa din datele înregistrate în tabelul 1.

Din totalul mondial al fibrelor chimice, fibrele sintetice contribuie cu 13 498 mii t, în anul 1986 sau cu +4% față de anul anterior. Raportul între fibrele pentru filat și fibrele din fire elementare a fost în anul 1970 de 50 : 50%, în 1980 de 45 : 55%.

Dintre fibrele din fire elementare, 20% le-au constituit fibrele pentru filat (fibre cu utilizări tehnice) și 20% au fost fibre cu utilizări tehnice.

Structura regională a producției fibrelor sintetice este prezentată în tabelul 2; este evidentă plafonarea producției acestei categorii de fibre în țările industrializate, sau chiar o reducere a ponderii lor în totalul producției mondiale.

Dinamica producției mondiale de fibre sintetice este continuu ascendentă în întreaga perioadă 1975—1986 (tabelul 3), cu ritmuri diferențiate de creștere pe principalele zone geografice ale lumii, cele mai mari sporuri de producție fiind înregistrate în țările în curs de dezvoltare.

Tabelul 1

PRODUCȚIA DE FIBRE CHIMICE ÎN PRINCIPALELE REGIUNI ALE LUMII, ÎN PERIOADA 1975—1986

—mii t—

Anul	Europa Occidentală	S.U.A.	Japonia	Restul țărilor	Total mondial
1975	2 622	2 983	1 435	3 631	10 671
1976	3 180	3 327	1 616	4 070	12 193
1977	3 038	3 668	1 712	4 440	12 858
1978	3 245	3 869	1 823	4 890	13 827
1979	3 292	4 180	1 829	5 243	14 544
1980	2 979	3 896	1 811	5 596	14 284
1981	3 120	3 921	1 780	5 861	14 682
1982	2 892	3 164	1 736	5 921	13 713
1983	3 060	3 654	1 764	6 303	14 781
1984	3 218	3 601	1 810	7 078	15 707
1985	3 293	3 524	1 811	7 588	16 216
1986	3 234	3 621	1 751	8 115	16 721
Modificare 1986/1985, %	—1,8	+2,8	—3,3	+6,9	+ 3,1

Tabelul 2

DINAMICA ȘI STRUCTURA PRODUCȚIEI FIBRELOR SINTETICE ÎN PRINCIPALELE ZONE ALE LUMII, ÎN PERIOADA 1970—1986

—în %—

	1970	1975	1980	1985	1986
Fibre poliamidice					
— Europa Occidentală	32	24	20	19	18
— S.U.A.	32	34	34	31	33
— Japonia	16	11	10	9	8
— Restul țărilor	20	31	36	41	41
— Total mondial, mii t	1 895	2 512	3 186	3 410	3 468
Fibre poliesterice:					
— Europa Occidentală	28	18	14	14	13
— S.U.A.	40	41	36	23	22
— Japonia	19	13	12	10	9
— Restul țărilor	13	27	38	53	56
— Total mondial, mii t	1 635	3 359	5 033	6 474	6 833
Fibre poliacrilice:					
— Europa Occidentală	40	38	34	35	34
— S.U.A.	22	17	17	12	12
— Japonia	26	17	17	16	16
— Restul țărilor	12	28	32	37	38
— Total mondial, mii t	1 006	1 385	2 024	2 390	2 409

Tabelul 3

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI FIBRELOR SINTETICE, ÎN PRINCIPALELE ZONE ALE LUMII, ÎN PERIOADA 1975—1986

— mii t —

Anul	Europa Occidentală	S.U.A.	Japonia	Restul ţărilor	Total mondial
1975	1 855	2 513	1 044	2 049	7 461
1976	2 299	2 803	1 224	2 388	8 720
1977	2 162	3 119	1 298	2 725	9 304
1978	2 371	3 309	1 399	3 136	10 215
1979	2 408	2 593	1 389	3 478	10 868
1980	2 170	3 348	1 379	3 806	10 703
1981	2 347	3 381	1 351	4 101	11 180
1982	2 183	3 712	1 321	4 239	10 455
1983	2 363	3 181	1 339	4 647	11 530
1984	2 520	3 135	1 391	5 344	12 390
1985	2 660	3 094	1 423	5 820	12 997
1986	2 629	3 163	1 391	6 315	13 496
Modificare 1986/1985%	—1,2	+2,2	—2,2	+8,5	+3,9

Tabelul 4

STRUCTURA CHIMICĂ A FIBRELOR SINTETICE ŞI EVOLUŢIA ACESTEIA ÎN PRODUCŢIA MONDIALĂ, ÎN PERIOADA 1970—1986

— în % —

	1970	1975	1980	1985	1986
Poliamidice	40	33	29	26	26
Poliesterice	34	45	48	50	50
Poliacrilice	21	19	19	18	18
Alte tipuri*	5	3	4	6	6
Total	100	100	100	100	100

* Polipropilenice, polivinilice, elasthen etc.

Tabelul 1

PROGNOZA INDUSTRIEI CHIMICE DIN ANGLIA, ORIZONT 1988

— % —

Ramura/subramura	Creşterea producţiei 1988/1984	Consum	Export	Import
Total ind. chimică	2,8	2,4	4,2	3,7
din care:				
— anorganică	2,8	2,7	4,2	3,7
— organică	2,1	2,7	3,8	5,4
— îngrăşăminte chimice	2,5	2,6	4,1	3,6
— polimeri	1,8	2,7	2,7	4,8
— farmaceutice	3,9	1,8	6,4	0,2
— detergenţi şi cosmetice	2,1	1,7	4,2	3,6
— lacuri şi vopsele	2,9	2,5	4,2	3,7
— pesticide	3,2	2,6	3,9	2,6
— alte chimicale	3,0	1,9	3,6	2,2

Structura chimică a fibrelor sintetice (tabelul 4) este deplasată, în perioada 1975—1986 către fibrele poliesterice (50% din total în anul 1986, faţă de 45% în 1975. Poliamidicele se situează în regres vădit: faţă de 40% în anul 1970, ponderea lor în totalul producţiei de fibre sintetice a scăzut la 26% în perioada 1985—1986.

La fibrele celulozice (3 223 000 t în anul 1986), se constată o stagnare a volumului producţiei.

Chemische Industrie, nr. 3, 1987, p. 25—32.

G.M.

Prognoza producţiei chimice din Anglia pînă în anul 1988

Industria chimică a Angliei reprezintă 17% din totalul volumului industriei chimice a ţărilor din Europa Occidentală. Restructurarea viitoare a industriei chimice se va face în funcţie de două criterii considerate primordiale:

— disponibilitatea materiilor prime,
— potenţialul de cercetare-dezvoltare propriu.

În cadrul strategiilor de dezvoltare elaborate pînă în anul 2000 se preconizează că produsele chimice organice se vor obţine pe baza următoarelor resurse naturale:

75% din petrol,
20% din gaze naturale,
5% din cărbune (antracit).

La nivelul anului 2000 se vor extrage 170 mil. t cărbune care va fi luat în considerare şi ca materie primă în industria chimică, îndeosebi transformat în metanol.

Dintre produsele noi, polimerii şi bioprodusele vor avea întîietate. În domeniul biotehnologiilor, există deja 76 produse în operare şi alte 140 în stadii diferite de cercetare-dezvoltare cu profil ce interesează medicina, agricultura (pesticide), zootehnia (medicamente veterinare şi produse de uz veterinar). Produsele de chimie fină vor avea prioritate la nivelul anului 1990, profilul de fabricaţie al acestora fiind dirijat, îndeosebi, spre medicamente, după cum se poate observa şi din datele tabelului 1. Investiţiile vor fi dirijate astfel:

— 29% reconstrucţiei şi modernizării instalaţiilor existente;
— 9% pentru conservarea energiei;
— 50% investiţii noi;
— 7% protecţiei mediului înconjurător.

Dinamica investiţiilor a fost următoarea:

1982 793 mil. lire
1983 894 —"—
1984 1 042 —"—
1985 1 410 —"—
1986 1 490 —"—

Pentru anul 1987 s-au alocat 1 300 mil. lire pentru investiţii în industria chimică.

În industria chimiei organice, principalele investiţii vor fi îndreptate spre modernizarea fabricaţiei şi sorturilor de polimeri, de cauciuc sintetic, firelor şi fibrelor chimice, obţinerea unor produse cu proprietăţi superioare. Vor fi reduse nivelurile de producţie la produse de tipul cauciucului butadienstirenic. În ce priveşte industria chimică anorganică, principalele investiţii vor viza modernizări de procese tehnologice şi modificarea de nomenclator de fabricaţie a îngrăşămintelor chimice.

Chemische Technik, 39 nr. 3, 1987, p. 127—128.

G.M

Importul şi exportul produselor chimice al R. F. Germania

În perioada 1985—1986 importul de produse chimice al R. F. Germania a cunoscut o reducere aproape generală (exclusiv Japonia), constatare regăsită şi în analiza exportului, pe aceeaşi perioadă, după cum se poate verifica din datele redate în tabelul 1.

Zona principală de realizare a importului şi exportului produselor chimice vest-germane rămîne zona ţărilor Comunităţii Economice Europene, zonă care determină, într-o oarecare măsură, şi profilul de fabricaţie al industriei chimice.

Chemische Industrie, nr. 3, 1987, p. 14.

G.M.

Tabelul 1

IMPORTUL ȘI EXPORTUL PRODUSELOR CHIMICE AL R. F. GERMANIA ÎN PERIOADA 1985—1986

— mil. DM —

Țara/zonă de import/export	Import anual			Export anual		
	1985	1986	modif. %	1985	1986	modif. %
S.U.A.	3 985	3 562	−10,6	4 634	4 325	− 6,7
Japonia	1 636	1 697	+37,0	2 186	2 354	+ 6,9
CEE	29 067	27 140	− 6,6	39 108	37 484	− 4,2
Total Mondial	44 287	40 880	− 7,7	76 923	72 828	− 6,4
Țări socialiste europene din care:	1 312	1 010	−23,0	4 530	3 776	−13,2
— U.R.S.S.	332	226	−31,9	1 824	1 562	−14,4
— Polonia	173	138	−20,3	660	531	−19,6
— Cehoslovacia	332	286	−13,9	542	480	−11,1
— Ungaria	265	176	−33,6	721	725	+ 0,6
— România	181	156	−13,9	275	189	−31,4
— Bulgaria	29	27	− 5,6	321	283	−12,0
— Albania	0,107	0,780	+629	7,5	7,1	+ 4,8

tehnico-științifice

Tehnici de condiționare a sulfului nativ

Cu 15 ani în urmă a avut loc o explozie în localitatea Vancouver, în timpul vehiculării sulfului pulverulent. Din acest moment autoritățile portuare au interzis manipularea sulfului în vrac, moment care a marcat și startul tehnicilor de condiționare a sulfului prin formare din stare topită.

În ciuda eforturilor Institutului de Dezvoltare a Sulfului din Canada (SUDIC) de a coordona adoptarea unei soluții unice, cel puțin în Canada, de condiționare a sulfului direct din topitură, un număr de procedee au fost dezvoltate. În afara unor procedee ajunse la maturitate și adoptate industrial, există și alte procedee în curs de dezvoltare care ar putea prezenta unele avantaje viitoare. Producția mondială de sulf elementar a fost, în anul 1985, de 35,5 mil. t, 45% din acesta putînd fi condiționat prin tehnica formării din topitură. Piața mondială a sulfului, în același an 1985, a fost de 15,8 mil. t, din care 11 mil. t s-au comercializat în fază solidă, iar din acestea, 69% (sau 7,6 mil. t) a fost sulf condiționat.

Dezvoltarea tehnicilor de condiționare poate fi atribuită diferenței dintre costurile de transport a sulfului solid și a celui pulverulent. În unele împrejurări este de preferat să se primească sulf topit; el este mai scump însă — pentru a-l păstra în stare topită — și costurile cresc în timpul depozitării și vehiculării.

Transportat în stare pulverulentă, în vrac, sulful generează costuri mai reduse, dar praful format este inacceptabil pentru toxicitatea și periculozitatea sa de explozie; nu se neglijează și posibilitatea pierderii mecanice pe care o reprezintă acest praf și care afectează eficiența economică a transportului și depozitării materialului.

Prin condiționarea sulfului nativ din starea topită în particule sau aglomerate de mari dimensiuni se asigură ca materialul să nu se degradeze în timpul depozitării și transportului și, sînt astfel eliminate dezavantajele sulfului topit sau pulverulent.

Fără îndoială, nu toate tehnicile de condiționare a sulfului, tehnici dezvoltate în acest scop, s-au dovedit viabile tehnic și comercial. Principalele caracteristici care le impun sînt: friabilitatea, conținutul în umiditate al sulfului, proprietățile de depozitare și de vehiculare.

Friabilitatea — gradul în care produsul este degradat fizic-depinde de dimensiunile particulei, de forma ei și de structura cristalină. Comportarea la umiditate — precum conținutul inițial de apă, absorbția sa și pierderea acesteia în timpul procesului de stocare — este importantă nu numai pentru faptul că apa formează o încărcătură „moartă" în timpul procesului de depozitare și transport, dar și pentru faptul că pune probleme de coroziune a utilajelor și echipamentelor.

Proprietățile de depozitare și vehiculare ca, densitatea în vrac, unghiul de taluz (de curgere) și capacitatea de curgere (flowability) influențează modul de stocare al materialului, tehnicile de vehiculare și sistemele de conveioare în aceeași măsură în care, friabilitatea și rezistența mecanică, influențează vehicularea.

Tehnicile de condiționare a sulfului. Procesele de formare (condiționare) a sulfului au fost folosite încă din anii '50 cînd erau aplicate, în principal, în rafinării și în instalații de dimensiuni mai mici. Condiționarea sub formă de fulgi (flaking) — răcirea sulfului pe o tobă de oțel, rotativă — ca și formarea sub formă de plăci au devenit tehnici relativ bine cunoscute, dar aplicate în unități de mici dimensiuni.

Pe măsură ce producția de sulf a crescut, la începutul anilor '60 condiționarea sub formă de fulgi nu a mai fost un procedeu economic, fiind înlocuită cu tehnica granulării sulfului, tehnică răspîndită mai ales în Europa; granularea se realiza în prezența apei sau a aerului.

În anii '70 si-au făcut apariția, pe scară largă, tehnicile de condiționare moderne ale sulfului. Nici una dintre aceste tehnici nu poate fi preferată celeilalte, deoarece fiecare dintre ele se dovedește avantajoasă în condiții particulare.

Sînt cunoscute mai multe instalații de mari dimensiuni pentru condiționarea sulfului sub formă de granule, pelete, aglomerate etc, instalații amplasate în principalele țări exportatoare de sulf, dar cele mai multe instalații au ca profil, condiționarea sulfului sub formă de plăci.

Se explică acest lucru atît prin faptul că formarea sub formă de plăci a fost primul procedeu cunoscut de condiționare a sulfului cît și prin flexibilitatea capacităților de producție: pentru comparație, la granularea sulfului cu aer,

capacitatea de producţie are o valoare optimă (30 mii t/an).

Condiţionarea sub formă de plăci. În esenţă, formarea sub formă de plăci înseamnă distribuirea unui strat subţire de sulf topit pe o bandă transportoare continuă, răcită cu apă, la capătul căreia, pelicula formată prin solidificarea sulfului este mărunţită şi desprinsă. Procedeul Procor, elaborat în Canada a fost extins de către firma Sulphur Services Division Procor Ltd., care, într-un singur an, a dotat cu asemenea sisteme, 5 exploatări de sulf de mare capacitate. Se estimează că vor continua să funcţioneze pe acest principiu, instalaţii de condiţionare a sulfului cu capacitatea totală de 1,5 mil. t/an. În anul 1986, luna decembrie, firma a pus în funcţiune o nouă instalaţie, cu capacitatea de 180 mii t/an sulf, la mina din Alberta. O instalaţie unitară de condiţionare a sulfului sub formă de solzi (plăci) are capacitatea de 300 t/zi, dimensiunile fiind de 33,4 m lungime şi 1,68 m lăţime. Instalaţia se compune dintr-o cuvă de aluminiu şi o bandă transportoare confecţionată din cauciuc. Sulful topit, cu temperatura de circa 135°C este alimentat printr-un pulverizator cu abur amplasat deasupra benzii transportoare. Ventilatoare sînt amplasate deasupra benzii transportoare, ele preiau o parte din căldura sulfului şi contribuie şi la uniformizarea stratului de sulf topit pe bandă. Solidificarea se petrece în două trepte: răcirea iniţială care are loc pe o zonă a benzii cu lungimea de 12,2 m şi care este situată sub ventilatoare. În zona doua, banda este imersată în apă. La ieşirea din sistem, sulful se desprinde de pe bandă şi cade într-un colector, tip conveior, care-l trimite la depozit.

Apa circulă într-un sistem închis, un răcitor îi asigură temperatura de lucru de 37°C; debitul cu care este trimisă în cuva benzii este de 75 l/min; controlul *p*H-ului evită coroziunea utilajului.

Plăcuţele de sulf astfel formate au formă neregulată, dar grosimea este constantă situîndu-se sub 10 mm (75% din totalul cantităţii de sulf condiţionat), iar restul se găseşte la dimensiuni sub 5 mm. Nu sînt particule cu dimensiunile peste 100 mm. Umiditatea conţinută în sulful condiţionat ca plăcuţe se menţine sub 1%; unghiul de taluz este cuprins între 32—40°. Densitatea în vrac este mai mică de 1,040 kg/m³ (în repaus), sau 1 200 kg/m³, după agitare.

Procedeul Sandvik. Înainte de anul 1980, firma Sandvik a livrat 125 instalaţii cu o capacitate totală de 8 mil. t/an.Principala diferenţă între procedeul Sandvik şi procedeul Procor este aceea că sulful nu intră în contact cu apa. În procedeul Sandvik, sulful topit este alimentat la partea superioară a benzii transportoare printr-un dispozitiv încălzit cu abur. Răcirea sulfului este asigurată prin pulverizarea apei pe partea inferioară a benzii, evitîndu-se contactul între sulf şi apă. Apa se recirculă, după ce a fost răcită la 15—35°C; pierderea apei prin evaporare reprezintă 0,1 m³/t sulf. Pentru o unitate recent construită, cu capacitatea totală de 500 mii t/an, amplasată în Kuwait, au fost concepute 4 instalaţii, fiecare avînd 88 m lungime şi o lăţime de 15 m, un consum de 418 m³/h apă de răcire, debitul apei de adaos fiind de 50 kg/h. Controlul automat al procesului asigură o grosime constantă a plăcii de sulf cuprinsă între 5—7 mm; producţia efectivă poate varia, faţă de capacitatea nominală, între 30—100%. Evident că produsul finit nu conţine umiditate; densitatea în vrac este de 1200 kg/m³, unghiul de taluz este de 25—35°.

Procedeul Rotoform. Iniţial dezvoltat de firma Sandvik pentru materialele cu viscozitate ridicată, procedeul Rotoform a fost adaptat recent pentru solidificarea sulfului, ajungînd, ca în prezent, să se înregistreze 47 instalaţii capabile să solidifice 750 mii t/zi sulf. În principiu, procedeul Rotoform este similar cu procedeul de solidificare sub formă de plăcuţe, prin răcirea sulfului topit pe o bandă metalică (de oţel), dar în locul acoperirii uniforme a benzii cu sulf topit, ca la procedeul Sandvik, sulful se depune sub formă de picături, formîndu-se din aceste picături, particule lenticulare sau sub formă de pastile. Sulful topit este alimentat direct pe bandă, avînd temperatura de 125°C, viteza benzii fiind de 12 mPa. Se preferă depunerea sulfului sub formă de pastile. Instalaţiile industriale în funcţiune au capacitatea de formare de 20 t/h (170 mii t/an), la un consum de 160 m³/h apă de răcire, consumul de energie este de 280 kw/h. Densitatea produsului este de 1100 kg/m³, unghiul de taluz de 32°.

Procedeul de granulare. Elaborarea procedeului de granulare cu apă sau cu aer a sulfului topit a fost iniţiată încă din anul 1964 în Anglia. În principiu, tehnologia constă în formarea unor picături de sulf topit care cad într-o baie de apă unde se răcesc şi se solidifică.

Materialul finit trebuie răcit şi uscat.

Procedeul Sulpel. Acest procedeu este folosit în 8 instalaţii, prima fiind pusă în funcţiune în anul 1965; capacitatea unitară de producţie se situează între 35—900 t/zi.

În procedeul Sulpel, sulful topit provenit dintr-un vas de alimentare este pulverizat — cu ajutorul unor duze — într-un vas cilindric, vertical umplut cu apă. Apa conţine un aditiv siliconic (ulei siliconic dizolvat în toluen), nedetectabil în produsul finit, care determină ca particulele de sulf să aibă suprafeţe netede.

Temperatura în vasul de granulare se menţine cu o pompă de recirculare şi cu un răcitor exterior.

Granulele solide de sulf sînt separate din partea inferioară, conică a vasului de granulare prin intermediul unei valve rotative (de tip, dozator celular) şi trimise la sita de îndepărtare a apei. Este posibilă introducerea unei anumite cantităţi de amoniac în apă pentru a menţine valoarea *p*H-ului în afara pericolului de corodare a echipamentului.

Granulele — produs finit — conţin 2,25% apă în interiorul lor şi 3% depusă pe suprafaţa granulei; dacă se cere, granula poate fi uscată. Diametrul particulelor de sulf astfel condiţionat este cuprins între 0,5—8,0 mm, la o densitate în vrac de 1280—1500 kg/m³ şi un unghi de taluz de 30—35°.

Raportate la 1 t produs, consumurile specifice sînt următoarele:

— apă de răcire ..... 3 m³
— energie electrică ..... 3 kWh
— abur ..... 10 kg
— aditiv ..... 35 g

Procedeul RIM. Este tot un procedeu de granulare, elaborat de firma Real International Marketing Ltd. din Calgary — Canada. Se aplică industrial în 8 unităţi, instalaţiile avînd capacitatea nominală de 500—4 500 t/zi. Cea mai mare capacitate a fost pusă în funcţiune în luna septembrie 1986 în Arabia Saudită şi cuprinde 3 instalaţii de granulare. Procedeul RIM a fost elaborat în anul 1975 cînd a fost cunoscut sub denumirea de procedeul Fletcher, după numele inventatorului său, fiind preluat mai tîrziu de firma RIM.

În procedeul RIM sulful topit este introdus la partea superioară a turnului de granulare care are o înălţime de 15,2 m şi care este umplut cu apă. Forţa gravitaţională şi tensiunea superficială acţionează convergent asupra fluxului laminar de sulf pentru a forma picături ce se separă din jetul de sulf topit chiar la suprafaţa vasului de granulare. După ce trec de-a lungul granulatorului, particulele de sulf sînt trimise la sita de separare a apei. Apa este recirculată. Produsul finit are dimensiunile medii de 1—10 mm, unghiul de taluz de 29° şi o densitate de 1 610 kg/m³; conţinutul de apă este de 2,5%. Consumurile specifice, la 1 t de sulf granulat, sînt următoarele:

— apă de răcire ..... 0,13 m³
— energie electrică ..... 2 kWh
— abur ..... 18 kg

Procedeul de granulare cu aer. Sulful topit este pulverizat la partea superioară a unui turn; răcirea se face cu un curent de aer; sulful se solidifică sub formă de particule sferice sau de formă neregulată. Procedeul acesta s-a aplicat prima dată în Finlanda, în prezent se răspîndeşte în Japonia.

Pe baza procedeului de granulare cu aer s-au dezvoltat variante ca, varianta poloneză, care se aplică din anul 1973 într-o instalaţie cu capacitatea de 150 mii t/an, apoi capacitatea a crescut, la o instalaţie de acelaşi tip, la 500 mii t/an. În anii '80, 5 instalaţii de mari dimensiuni au fost puse în funcţiune în Canada, fiecare avînd capacitatea de 350 mii pînă la 1,2 mil. t/an şi folosesc cîte un singur turn de granulare.

Cea mai mare instalaţie de acest fel este construită în Arabia Saudită în anul 1984 şi are capacitatea de 1,4 mil. t/an. Aici, o explozie puternică a fost înregistrată în anul 1984, explozie urmată de incendiu; cauzele incendiului au rămas necunoscute şi, ca atare, nu pot fi puse pe seama procedeului de granulare.

Sulful topit este pulverizat la partea superioară a turnului în prezenţa unei anumite cantităţi de praf-folosit la nuclea-

ția granulelor de sulf. La partea inferioară a turnului, se insuflă aer rece cu temperatura de −43 pînă la +49°C — în funcție de localitatea geografică. De la partea inferioară a turnului, granulele de sulf sînt recuperate direct cu o bandă transportoare și trimise la depozit fără sitare sau reciclare.

Înălțimea turnului depinde de capacitatea impusă (30 mii t/an sau mai mult chiar), putînd varia între 30—90 m; diametrul se situează între 3 și 24 m. Turnul se construiește, în general, din tablă de oțel, prefabricată sub formă de tole ușor de asamblat.

Granulele au dimensiunile cuprinse între 1—3 mm, conțin sub 0,5% apă, au densitatea în vrac de 1040 kg/m³ și un unghi de taluz de 25°. La o instalație cu capacitatea de 100 mii t/an, consumul de energie electrică este de 110 kW/h și cel de abur de 150 kg/h.

Procedeul Perlomatic. Acest procedeu a fost aplicat în anii '60 în Franța. Principial, procedeul constă în solidificarea sulfului topit pulverizat în interiorul unui tub Venturi. Cel puțin 11 unități de acest tip sînt în funcțiune în Canada, Franța și U.R.S.S.

Sulful topit este introdus la partea inferioară a unui tub Venturi în echicurent cu jetul de aer de răcire-granulare. Aerul are și rolul de a menține în stare de fluidizare particulele de sulf. Sulful este alimentat în partea centrală a tubului, aerul „îmbrăcînd" jetul de sulf în exteriorul acestuia. La ieșirea din tub, particulele de sulf rămîn în stare fluidizată, pînă ce greutatea acestora atinge limita prescrisă (critică) de ieșire din stratul fluidizat, după care sînt trimise la sita de clasare: particulele sub și supradozate sînt reintroduse în zona stratului de fluidizare din camera de granulare. La ieșirea din camera de granulare, particulele de sulf au temperatura de 75°C; aerul ce iese din sistem se trimite la o baterie de cicloane pentru separarea prafului de sulf, praf ce se reciclează în zona de fluidizare.

Temperatura în zona de fluidizare se reglează la 82°C prin intermediul temperaturii aerului introdus în tubul Venturi, aer ce are temperatura de circa 30°C. Granulele rezultate din proces au formă sferică și dimensiunile de 1—5 mm, unghiul de taluz de 30°.

Într-o instalație cu capacitatea nominală de 3,5 t/h, consumurile specifice sînt următoarele:

— energie electrică	24 kWh/t
— abur	0,8—1,0t/t

Dimensiunile camerei de granulare (în care se găsește tubul Venturi) sînt următoarele: înălțimea 5 m și diametrul de 1,8 m.

Sulphur nr. 188, ian.—febr. 1987, p. 30

G.M.

Un nou procedeu petrochimic

Firma Krupp Koppers GmbH din Essen — R. F. Germania a elaborat un nou procedeu petrochimic, denumit Butenex: acesta este un procedeu de distilare — extracție cu morfilan, folosindu-se un nou tip de solvent pentru separarea butenei și butadienei și fiind caracterizat printr-o eficiență economică ridicată.

Fiind necesar un consum de capital și de energie mai reduse, procedeul poate fi folosit, de exemplu, pentru separarea n-C_4/butene-2, din proces rezultînd n-butan cu puritatea de peste 98% și butene la o puritate de 99%; în ambele cazuri (separarea n-butanului sau butenei -2), randamentul fiind de 99%.

Procedeul permite separarea 1 și 2-butenei, într-o singură treaptă tehnologică, pornind de la amestecul brut cu butan și obținîndu-se randamente ridicate.

Firma Krupp Koppers a elaborat și un alt procedeu ce interesează industria petrochimică și anume reducerea conținutului de benzen din motorină. Procedeului i se atribuie o mare importanță, deoarece în multe țări, conținutul de benzen este limitat prin acte normative sau în mod voluntar la 5% (volum) în motorina diesel.

În R. F. Germania, se are în vedere reducerea la 0,5—1,0% a conținutului de benzen în motorina auto și dacă această reglementare intră în vigoare este evident că și rafinorii vor trebui să-și modifice, în mod corespunzător, tehnologia de fabricație.

Procedeul Krupp Koppers, denumit Octenar se bazează pe utilizarea morfilanului ca solvent și este deja utilizat în 10 instalații care produc mai mult de 1,6 mil. t produse aromatice purificate anual.

Hydrocarbon Processing, 65 nr. 2, febr. 1987, p. 17

G.M.

Studiu privitor la extinderea utilizării tehnicii membranelor la separarea gazelor

Piața echipamentelor de separare a gazelor cu ajutorul membranelor se prevede a se majora de la 14 mil. dolari anul trecut, la 125 mil. dolari în anul 1990 — stabilește un studiu elaborat de Bussines Communications Co, din Stanford, Conn.

Ritmul anual de creștere al produselor comercializate pentru utilizarea acestei tehnici de separare este de 32%; rata creșterii va fi și mai mare în următorii 5 ani, după care este previzibilă o tendință de plafonare a extinderii tehnologiei de separare cu membrane semipermeabile.

Este cunoscut că în procesele industriale, 40—70% din întregul capital și costuri de operare și pînă la 80% din energia consumată revin proceselor de separare a gazelor. Analiza statistică a investițiilor efectuate în industria petrochimică (cazul S.U.A., de exemplu), arată că 50—90% din totalul investițiilor revin instalațiilor de separare.

Studiul întocmit de firma americană constată menținerea unui ritm lent de creștere a vînzărilor de echipamente convenționale de separare a gazelor (de tip criogenic, de pildă) destinate, îndeosebi, separării hidrogenului din gazele de reformare.

Prognoza efectuată de firma BCC arată că separarea gazelor prin tehnica membranelor va cîștiga, un loc din ce în ce mai important în totalul procedeelor de separare. Se prevede introducerea, pe scară largă, a tehnologiei separării prin membrane în domeniul hidrogenului separat din gazele de rafinare. Cererea de hidrogen în rafinării este în continuă creștere și datorită prelucrării țițeiului cu conținut ridicat de sulf și datorită creșterii gradului de prelucrare a țițeiului. Deplasarea calității țițeiului, către produse grele, impune rafinorului asigurarea unei cantități mari de hidrogen necesară în procesul tehnologic.

În rafinării sînt folosite de mai mult timp, instalații de separarea hidrogenului prin sisteme de adsorbție cu presiune oscilantă, sisteme criogenice și de separare prin membrane.

În anul 1985, echipamentele comercializate pentru cele trei tehnologii sus-menționate au totalizat 55 mil. dolari și se așteaptă să atingă valoarea de 135 mil. dolari în anul 1995.

Hydrocarbon Processing 65, nr. 2, febr. 1987, p. 17.

G.M.

Conductă magistrală pentru distribuirea amoniacului anhidru

Cea mai lungă conductă magistrală de transportat și distribuit amoniac anhidru din S.U.A. măsoară 3000 km și este cunoscută sub denumirea de Gulf Central Pipeline. Ea este folosită la transportul amoniacului din zona platformelor de fabricație situată pe coasta Golfului Mexic pînă în localitățile din Vestul Mijlociu al Statelor Unite, trecînd pe teritoriul a 7 state bogate în culturi de grîu.

Sistemul conductei este operat de firmele Gulf Central Pipeline Co și Gulf Central Storage and Terminal Co, ambele firme fiind subsidiare ale firmei Santa Fe Southern Pacific Co.

Conducta, care a fost construită în anul 1969 poate fi împărțită în 3 sectoare: primul de colectare, al doilea de transport și, în final cel de-al treilea de distribuție. Sectorul de colectare se situează în zona New Orleans și primește produsul de la majoritatea producătorilor situați pe coasta Golfului Mexic. Sectorul de transport se situează între statele Louisiana, Arkansas și Missouri. O ramificație laterală asigură amoniacul necesar recoltelor din statele Illinois și Indiana, în timp ce ramificația din partea opusă ajunge în Iowa și Nebraska.

Fermierii pot obține amoniac de la diferite terminale operate atît de firma Gulf Central cît și de distribuitori independenți, locali, prin linii de distribuție zonală.

Cînd în anul 1970, conducta a fost dată în exploatare, prin sistemul ei s-a vehiculat cantitatea de 1 mil. t amoniac, capacitatea crescînd repede, la 2 mil. t/an, în 1977. În acest an, erau construite alte 14 stații de pompare și au fost extinse cele existente.

Programul de construcţie prevede realizarea a 10 rezervoare suplimentare de amoniac cu capacitatea unitară de cîte 25 mii t ceea ce va majora capacitatea totală de stocare de la 200 mii t cît era în anul 1975 la 500 mii. t, în prezent. În anul 1986 prin conductă s-a transportat o cantitate de 1,17 mil t amoniac. În sistemul conductei se includ 36 rezervoare de stocare, dintre care, 17 sînt proprietatea firmei Gulf Central Pipeline. În staţiile terminale sînt prevăzute spaţii pentru amplasarea rezervoarelor distribuitorilor locali. Conducta magistrală a firmei Gulf Central Pipeline este conectată la sisteme de depozitare a amoniacului aparţinînd altor firme, ca, de exemplu, firma Farmland Industries care posedă o capacitate de depozitare a amoniacului de 600 mii t.

Preţul de livrare al amoniacului anhidru depinde de distanţa faţă de zona de producere a acestuia, putînd varia de la 1 : 4 de-a lungul traseului conductei.

Fertilizer International nr. 245, 26 febr. 1987, p. 14.

G.M.

Evoluţii în domeniul pesticidelor

Anul 1987 s-ar putea caracteriza, în domeniul pesticidelor, prin promovarea produselor obţinute din amestecuri de substanţe active cunoscute, prin preţuri mai reduse decît în anul precedent şi prin accentuarea concurenţei între producători.

Pentru cereale, erbicidul de bază rămîne Atrazinul, atractiv şi prin preţul său relativ redus faţă de alte erbicide cu spectru de acţiune similar. Deoarece termenul de protecţie al brevetului a expirat, firma care l-a elaborat (Ciba-Geigy) îşi prezintă noile produse, înlocuitoare ale Atrazinului, denumite AAtrex Nine-o şi Bricep, produse cu care speră să-şi menţină poziţia de leader în domeniul combaterii ierburilor.

În condiţiile climei nordice, mai reci, produsul Eradicane al firmei Staufer se dovedeşte competitiv.

Firma Du Pont caută să-şi comercializeze produsul Bladex combinat cu Atrazin (marca Extrazine conţinînd în raport de 2 : 1 Bladex şi Atrazin şi Conquest, cu raportul de 3 : 1). De remarcat că Atrazinul are un preţ cu 50% mai scăzut decît al Bladex-ului favorizînd practica compoundării acestuia din urmă cu Atrazin.

De altfel practica amestecării diferitelor substanţe active cu acţiune erbicidă devine aproape o practică generală pentru toţi producătorii, premixurile lor putînd fi formulate şi de firme locale conform cerinţelor fermierilor. În tabelul 1 sînt redate unele tipuri de combinaţii de erbicide comercializate pe piaţa mondială.

Firma Rhône-Poulenc îşi consolidează pe piaţă poziţia produselor sale Buctril, Brominal, Buctril + Atrazin şi Torch. BASF, la rîndul său, relansează erbicidul Laddok care este o combinaţie între Basagran şi Atrazin. El s-a dovedit eficace la testele efectuate în anii trecuţi, dar preţul său nu l-a ajutat să penetreze pe piaţă; în noile condiţii de competitivitate, firma BASF speră să-l impună fermierilor. Sandoz Corp Protection promovează produsul Marksman, o combinaţie între Dicamba şi Atrazin care a dat rezultate bune la testele efectuate în cîmp.

Firma Dow are controlul erbicidelor postemergente, oferind pieţei produsul Tandem + Atrazin. După expirarea brevetului firmei Dow pentru Treflan a fost promovat pe piaţă erbicidul Elanco care, formulat să reziste la un interval larg de temperatură, simplifică operaţia de depozitare.

Tabelul 1

TIPURI NOI DE ERBICIDE OBŢINUTE PRIN AMESTECAREA CELOR CUNOSCUTE, UTILIZATE ÎN PRACTICA AGRICOLĂ

Denumirea produsului	Amestecul dintre substanţele active	Firma producătoare
Bayonet	Pendimethalin + Metribuzin	DuPont
Bicep	Atrazin + Metolachlor	Ciba-Geigy
Bronco	Alachlor + Glyphosate	Monsanto
Canopy	Metribuzin + Chlorimuron ethyl	DuPont
Commence	Dimethazone + Trifluralin	FMC
Conquest	Cyanazine + Atrazin	DuPont
Extrazine	Cyanazine + Atrazin	DuPont
Gemini	Linuron + Chlorimuron ethyl	DuPont
Laddok	Methylethyl şi benzothiadiazin + Atrazin	BASF
Lorox Plus	Linuron + Chlorimuron ethyl	DuPont
Marksman	Dicamba + Atrazin	Sandoz
Prewiev	Metribuzin + Chlorimuron ethyl	DuPont
Rescue	Naptalan + 2,4—DB	Uniroyal
Rhino	Butylat + Atrazin	PPG
Salute	Metribuzin + Trifluralin	Mobay
Squadron	Imidazol + Pendimethalin	Cyanamid
Sutazine	Butylat + Atrazin	Satufer
Turbo	Metribuzin + Metolachlor	Mobay

Produsele cunoscute Prowl şi Scepter, ale firmei americane Cyanamid sînt amestecate formînd noul produs Squadron, un erbicid eficace. În acelaşi sens, firma FMC oferă produsul Command recomandat la controlul ierburilor; acest produs poate fi amestecat cu Sencor, Lexone sau Treflan pentru extinderea domeniului de utilizare şi pentru ieftinirea produsului comercial.

Du Pont foloseşte produsul propriu sulfonil ureea, denumit Chlorimuron ethyl care este activ atît aplicat în sol cît şi postemergent; amestecat cu Metribuzin (raport 1 : 6) se obţine noul erbicid Canopy, greu introdus pe piaţă, în raport de 1 : 10 rezultă produsul Preview, amestecat cu Linuron (Lorox) în raport de 1 : 10 se obţine Gemini, iar la raportul 1 : 16, noul erbicid Lorox Plus. Există, evident, unele caracteristici diferite fiecărui nou erbicid oferit de firma Du Pont care interesează domeniul de aplicare, eficienţa şi preţul aplicării.

Farm. Chemical International 1, nr. 3 spring 1987 p. 25.

G.M.

Un nou agent de albire la temperatură joasă

Societatea Degussa a pus la punct un nou agent de albire, acidul diperoxidodecandioic, care nu este poluat şi este eficace la temperaturi de 40—60°C. Utilizarea acestui acid ca agent de intensificare a albirii sau în locul unei combinaţii activator—perborat de sodiu pare promiţătoare. Acidul diperoxidodecandioic se obţine plecînd de la apă oxigenată şi acid dodecandioic. Acest produs constituie un nou pas în domeniul albirii lenjeriei la temperaturi joase, problemă studiată de mulţi ani şi care obţinuse o rezolvare parţială prin introducerea activatorilor de perborat, cum este tetraacetiletilendiamina. Cum această rezolvare avea, însă, dezavantajul utilizării unui produs suplimentar, în general costisitor, utilizarea directă a acidului diperoxidodecandioic pare a fi o soluţie în rezolvarea acestei probleme.

Societatea Interox a pus şi ea la punct un monoperoxiftalat de magneziu, care poate fi utilizat tot în acest scop. Din cauza instabilităţii în formulare, însă, precum şi a preţului, aceste produse nu au putut lua locul definitiv al perboratului de sodiu, care are acţiune de albire numai de la 80°C.

Informations Chimie, nr. 276, oct. 1986, p. 128.

L.B.

O nouă membrană ceramică

Cercetătorii din Franţa au pus la punct o membrană din ceramică, compusă dintr-un amestec de oxizi de ruteniu şi titan, sub formă de rutil, care se caracterizează printr-o rezistenţă mare la coroziune chimică, o rezistenţă bună la temperatură şi un comportament de conductor metalic. Această membrană are o porozitate deschisă, cu un diametru al porilor între 50 şi 100 Angströmi şi de aceea se adaptează bine la ultrafiltrare şi, de asemenea,

poate fi utilizată, între altele, ca diafragmă de electroliză.

Informations Chimie, nr. 276, oct. 1986, p. 128.

L.B.

Îndepărtarea magneziului din acidul fosforic

Pentru îndepărtarea magneziului din acidul fosforic, tehnologia cea mai larg utilizată este filtrarea: ea poate fi aplicată la acizi cu concentrații slabe sau la acid superfosforic.

În acest scop se utilizează, cu rezultate bune, filtre cu vid cu tamburi rotativi, preacoperite cu pămînturi diatomee. Un procedeu diferit pentru îndepărtarea magneziului a fost pus la punct de societatea Swensan Inc. din S.U.A. Aceasta utilizează schimbul de ioni pentru a îndepărta magneziul dintr-o soluție de acid fosforic cu o concentrație de 30% P_2O_5. Magneziul ajunge la un nivel de 0,05% MgO și se obține un produs secundar, sulfatul de magneziu, cu o puritate de 98%.

Procedeul cuprinde 2 secții: prima pentru tratarea acidului fosforic cu rășini schimbătoare de ioni și regenerarea rășinii cu acid sulfuric, iar a doua (deși nu este necesară în toate cazurile), pentru tratarea acidului sulfuric utilizat la regenerare. Acidul fosforic este tratat cu rășini schimbătoare de ioni într-o coloană, și pe măsură ce magneziul este îndepărtat, secțiuni din stratul de rășină devin inactive și trebuie regenerate.

Într-o coloană de regenerare, rășina este spălată, tratată și regenerată cu acid sulfuric.

Acidul sulfuric utilizat în acest scop, care conține magneziu (și ioni de calciu) stripat din rășini, poate fi reciclat la sistemul de reacții pentru acidul fosforic. Totuși, dacă aceasta nu este posibilă (cînd conținutul de magneziu este prea mare), acidul impur este amestecat cu acid sulfuric de 93—98%, pentru a obține acid de 75%, care apoi este răcit la aproximativ 43°C, cînd sulfatul de magneziu cristalizează. Acest procedeu are avantajul că reduce și impuritățile de fier, aluminiu, sodiu și potasiu.

Phosphorus and Potassium, nr. 147, ian.—febr. 1987, p. 30.

L.B.

Îndepărtarea cadmiului din acid fosforic

Numeroase procedee au fost propuse pentru îndepărtarea cadmiului din acidul fosforic de cale umedă și anume: absorbția, schimbul de ioni, cementarea, precipitarea electrostatică, precipitarea și extracția lichid—lichid. Aceasta din urmă în special, a fost luată în considerare pentru extracția uraniului din acidul fosforic. Totuși, potențial, acest procedeu are o serie de dezavantaje, cum sînt: coeficienți scăzuți de extracție a solventului, necesitatea de a circula volume mari de solvenți care conțin extractantul și de a pretrata acidul înainte de extracție. Societatea Chemische Fabrik Budenheim (CFB) din R. F. Germania a pus la punct un procedeu de extracție lichid-lichid în mai multe faze pentru extracția cadmiului din acidul fosforic. Acidul fosforic brut este pretratrat prin filtrare, pentru a îndepărta unele solide și materii organice înainte de a veni în contact cu faza organică, cînd se realizează un schimb în contracurent lichid—lichid, în mai multe faze. Faza organică conține elementul activ, un compus organic cu azot, care formează un complex cu cadmiul ($[R_3N]_2^+$ $[Cd\ Cl_4]^{2}$) și trece în faza organică. Aceasta este apoi separată de acidul fosforic. Cadmiul este reextras într-o soluție apoasă de sare la un *p*H controlat și după aceea este precipitat prin tratare cu sulfură de sodiu. Acest compus este îndepărtat prin filtrare și returnat la faza de pretratare.

Societatea Hoechst AG din R. F. Germania a pus la punct procedeul Adex, prin care se utilizau la început ca extractanți o grupă de esteri ai acidului dialchilditiofosforic. Aceștia au fost eficace, în special, în îndepărtarea, într-o singură fază, a metalelor (Cd, Cu, Pb și Hg), din acid fosforic cu concentrații între 20 și 60 % P_2O_5. Totuși, mai tîrziu s-a determinat că cel mai potrivit ester, esterul bis-2-etilhexilditiofosforic dă rezultatele cele mai bune dacă se adaugă singur fără să se utilizeze un solvent. Acest ester nediluat, adăugat în proporție de 0,05—0,3%, formează complecși cu metalele grele insolubile, dînd o fază organică, care a fost separată cu acid. Pentru o separare totală, se adaugă într-o fază adițională un absorbent solid care să preia faza organică și astfel să permită separarea contaminantului prin filtrare.

Astfel, cadmiul scade în acidul tratat la mai puțin de 1 p.p.m. În plus, sînt substanțial reduse și alte metale grele din acid.

Procedeul Uranium Pechiney pentru îndepărtarea cadmiului din acidul fosforic utilizează flotarea ionică și este un procedeu în 4 faze: pretratarea acidului fosforic brut; complexarea ionului de cadmiu; flotarea și îndepărtarea precipitatului; filtrarea acidului fosforic fără cadmiu. Cadmiul este separat din acidul pretratat prin adăugarea unui fosfat organic, care formează un complex cu metalul.

Flotarea precipitatului format după un timp de reacție de aproximativ 30 min: se realizează într-un generator de bule. Flotarea ține numai cîteva minute și spuma obținută este trecută printr-un filtru preacoperit, care asigură o recuperare maximă a acidului și permite să se îndepărteze cadmiul ca un concentrat care conține cîteva grame la litru. Randamentul de îndepărtare a cadmiului de 90—95% înseamnă o reducere a cadmiului în acid de la 70 la sub 5 mg/l.

Phosphorus and Potassium nr. 147, ian.—febr. 1987, p. 31.

L.B.

Ciclodextrinele

Întreprinderea Farmacentică Chinoin din R. P. Ungară a pus la punct un procedeu pentru fabricarea ciclodextrinelor. Acestea sînt niște oligomeri ciclici de glucoză, compuși din 6,7 și 8 grupe de glucopiranoză (respectiv alfa-, beta- și gama-cilodextrină). Ele sînt fabricate prin transformarea enzimatică a amidonului; combinate cu o varietate de compuși organici, ele pot constitui complecși. Principalele calități ale ciclodextrinelor sînt: stabilizarea compozițiilor volatile și a componenților activi, protecția contra oxidării, modificarea solubilității, disimularea unui gust sau a unui miros mai puțin plăcute, reglarea activității biologice a medicamentelor, precum și mutația substanțelor lichide sau gazoase în substanțe solide microcristaline. Ele pot fi deci utilizate pentru elaborarea produselor farmaceutice, a parfumurilor și a substanțelor aromatice, a produselor cosmetice, a alimentelor, a produselor de protecție pentru plante și recolte, precum și în chimia analitică și la separarea compușilor.

Informations Chimie, nr. 276, oct. 1986, p. 121.

L.B.

·cooperare-dezvoltare

În Bangladesh, societatea Bangladesh Chemical Industries Corp. va construi un complex de amoniac, cu o capacitate de 1000 t/zi şi de uree, cu o capacitate de 1 700 t/zi, care va fi amplasat probabil la Tarakandi. Complexul va fi terminat în aproximativ 38 luni.

Nitrogen nr. 164, nov.—dec. 1986, p. 14.

L.B.

Societatea SIAPE a dat în funcţiune la Sfax, Tunisia, o nouă instalaţie demonstrativă pentru purificarea acidului fosforic, cu o capacitate de 13 000 t/an P_2O_5. Această instalaţie este alimentată cu acid fosforic de la o instalaţie care are o capacitate de 124 000 t/an P_2O_5.

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.—dec. 1986, p. 12.

L.B.

Societăţile Swenson din S.U.A. şi Spie Batignolles din Franţa vor construi la Shhira, Tunisia, o instalaţie pentru producerea acidului superfosforic cu o capacitate de 231 000 t/an P_2O_5. Instalaţia va intra în producţie în acest an.

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.—dec. 1986, p. 12.

L.B.

Instalaţia de acid fosforic, cu o capacitate de 136 000 t/an P_2O_5, a societăţii Noranda Mines Ltd. din Canada a intrat din nou în producţie, după ce a fost convertită de la procedeul cu dihidrat la procedeul Norsk Hydro cu semihidrat. Costul conversiei, realizată de societatea Beardon — Potter din Lakeland, Florida, este estimat la 3,5 — 4 mil. dolari.

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.— dec. 1986, p. 12.

L.B.

În S.U.A., la Rock Springs, instalaţia de acid fosforic cu o capacitate de 208 000 t/an P_2O_5, a societăţii Chevron Chemical Co. a început să funcţioneze la întreaga capacitate. Producţia este utilizată pentru fabricarea MAP/DAP într-o instalaţie cu o capacitate de 408 000 t/an, situată în acelaşi loc. Se va fabrica şi acid superfosforic, cu o concentraţie de 68%, utilizînd un concentrator transferat de la complexul Chevron Salt Lake City.

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.—dec. 1986, p. 13.

L.B.

Societatea americană Freeport Chemical Co. a dat din nou în producţie instalaţia de DAP cu un singur flux de la Luling, Louisiana, a cărei capacitate a fost mărită de la 390 000 la 590 000 t/an. Se va obţine DAP cu o solubilitate în apă de 95% şi cu un conţinut de 46% P_2O_5 şi 18% N.

Phosphorus and Potassium nr. 146, nov.—dec. 1986, p. 13.

L.B.

Societatea Dead Sea Works din Israel a planificat mărirea producţiei de clorură de potasiu la instalaţiile de la Sedom, printr-o serie de investiţii mici implementate într-o perioadă mai mare de timp. Extinderea curentă implică eliminarea timpilor morţi de la instalaţia de cristalizare la cald şi mărirea producţiei la instalaţia de la Makleff (cristalizare la rece) cu 200 000 t/an.

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.—dec. 1986, p. 13.

L.B.

Societatea Arco Chemical a investit 20 mil. dolari în extinderea şi modernizarea instalaţiei de producere a propilenglicolului, cu o capacitate de 100 000 t/an, de la Bayport S.U.A. Capacitatea va fi mărită cu 35 000 t/an prin îmbunătăţirea procedeului de fabricare.

Informations Chimie, nr. 274, iun.—iul. 1986, p. 70.

L.B.

Societatea Du Pont Mitsui Fluorochemicals are intenţia de a dubla capacitatea sa de fabricare a freonului şi de a mai mări capacitatea de producere a teflonului. Investiţia de 60 mil. dolari din Japonia face parte dintr-un program de extindere a capacităţilor de producere a produselor fluorurate ale societăţii Du Pont în Japonia, Europa şi S.U.A.

Informations Chimie, nr. 274, iun.—iul. 1986, p. 70.

L.B.

Pentru a mări capacitatea de producţie a etilenei din Porvoo de la 200 000 la 230 000 t/an, societatea Nesle Oy va investi 90 mil. mărci finlandeze. Noua extindere se va baza pe o nouă tehnologie şi va cuprinde un nou cuptor de cracare şi modificări ale compresoarelor şi ale instalaţiei de distilare.

Informations Chimie, nr. 276, oct. 1986, p. 107.

L.B.

Societatea Kureha Chemical Industry construieşte la Nishiki, în Japonia, o instalaţie pentru producerea sulfurii de polifenilen, cu o capacitate de 3 000 t/an. Instalaţia va intra în producţie în acest an şi necesită o investiţie de 19 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 276, oct. 1986, p. 111.

L.B.

Intreprinderea pakistaneză Gatron Industries a semnat un contract cu societatea Zimmer pentru construirea unei instalaţii de producere a poliesterului la Hub Chowky, în Pakistan, în valoare de 25 mil. dolari. Instalaţia se va baza pe un procedeu continuu de policondensare, care utilizează ca materii prime acidul tereftalic şi etilenglicolul.

Informations Chimie, nr. 276, oct. 1986, p. 111.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

II. Bioconversia

Procesul bioconversiei este dependent de mulţi factori, dintre care cei mai importanţi rămîn totuşi, cei care ţin de caracterizarea agentului biotransformant. Unul dintre cei mai importanţi este capacitatea de bioconversie. Acesta admite o determinare multiplă, care implică multe din laturile cele mai caracteristice ale procesului de bioconversie şi este, de aceea, la rîndul său, foarte caracteristic acestui proces. Capacitatea de bioconversie presupune două aspecte mai importante, unul imediat, cantitativ, şi altul mai general, calitativ. Aspectul cantitativ, imediat, se referă la unele aspecte cinetice comune, cum ar fi, în principal, ce cantitate dintr-un anumit substrat poate fi transformată (bioconvertită) de un anumit agent biotransformant în unitatea de timp, în condiţiile precizate ale unui anumit sistem de bioconversie. Acest aspect cantitativ, are importanţă în două situaţii: cînd trebuie să se obţină valori comparabile pentru studiul paralel al două sau mai multe sisteme de bioconversie şi cînd se edifică sau se practică o biotehnologie. Capacitatea de bioconversie a unui sistem include aspecte calitative fundamentale cum sînt: ce se poate transforma, respectiv, stabilirea exactă a bioconvertibilităţii unui substrat (sau unor substrate), cum se poate converti acel substrat, respectiv, în ce mod trebuie structurat sistemul, şi care agent biotransformant poate realiza respectiva bioconversie. Din punct de vedere strict cantitativ, capacitatea de bioconversie a unui sistem este definibilă prin cantitatea de substrat transformabilă în unitatea de timp, pe cît posibil de unitatea de agent biotransformant (căci nu este în toate cazurile uşor să se izoleze şi stabilească această unitate), în unitatea convenţională stabilită de timp. Desigur, o unitate de timp universală ar fi preferabilă şi ar corespunde tendinţei generale de standardizare, în virtutea căreia toate ştiinţele tind să-şi realizeze facilităţi de standardizare. Acest lucru, în toate situaţiile, rămîne sub rezerva specificităţii. Acesta este şi cazul bioconversiei care, datorită specificului agentului biotransformant, este necesar să ţină seama nu numai de facilităţile imediate de calcul, dar şi de facilităţile de calcul cu sens logic. În cazul bioconversiei, anumite unităţi de timp devin obligatorii prin logica fiziologiei procesului, căci, în cazul unor agenţi biotransformanţi din anumite procese de bioconversie, există periodicităţi caracteristice, ritmuri tipice, cum ar fi, de exemplu, ritmul nictemeral. Evident, într-o asemenea situaţie, cea mai corectă soluţie este adoptarea ca unitate de măsurare a timpului a unui ciclu zi-noapte. Cazurile de bioconversie cu determinare fiziologică temporară inaparentă rămîn, desigur, la discreţia unei standardizări arbitrare, în care unitatea de timp se stabileşte după criteriile comune ale celui mai convenabil ordin de mărime manevrabil (minut, oră etc). Fiind vorba de structuri vii, agenţii biotransformanţi impun, în privinţa timpului, o legătură obligatorie a unităţii de măsură cu ciclurile de viaţă sau cu cele fiziologice, astfel încît unitatea de timp să aibă în acelaşi timp şi semnificaţia timpului fiziologic, parametru foarte specific proceselor de bioconversie. Capacitatea de bioconversie a unui sistem depinde în mod hotărîtor de modul în care este lăsat să evolueze. În acest sens, există diferenţe foarte pronunţate, interesante, şi exploatabile atît fizic cît şi practic între sistemele care evoluează în condiţii naturale, fiziologice şi sistemele obligate la evoluţii în condiţii nefiziologice. Din punct de vedere biotehnologic, ambele situaţii prezintă interes şi determină randamente de mare importanţă practică. Astfel, atunci cînd se urmăreşte bioconversia unui substrat glucidic la biomasă (adică la proteină monocelulară, SCP) este foarte important să se respecte condiţiile fiziologice ale procesului de proliferare, în fază logaritmică, a populaţiei alese în acest scop. Pentru aceasta, respectarea anumitor raporturi ale afluentului nutritiv (cum ar fi raportul carbon / azot, fosfor / azot, etc.) sînt mijloace fiziologice foarte importante şi eficiente de a sprijini populaţia şi efortul său de a-şi spori numărul. Exemplele în această direcţie (şi chiar unele mult mai complexe) ar putea urma la infinit, problema biotehnologiilor bazate pe bioconversii în condiţii fiziologice fiind foarte importantă şi cunoscînd în momentul de faţă dezvoltări practice dintre cele mai interesante; capacitatea de bioconversie a unui sistem în condiţii fiziologice este o problemă totuşi mai uşor de evaluat şi înţeles, căci ea se adresează unităţii de integritate şi integralitate a biosistemului. Mai delicată (din acest punct de vedere) este problema bioconversiei în condiţii nefiziologice. Din punct de vedere practic, asemenea sisteme presupun „ab initio", renunţarea, din partea noastră, la funcţiunea de autocontrol al sistemelor vii, astfel încît obligaţiile integrale ale controlului procesului se transferă automat celui care suspendă condiţia fiziologică. Aceasta este, desigur, o complicaţie majoră, care atrage după sine pericolul permanent al scăpării sistemului de sub control. Şi situaţia nu este uşurată de faptul că se cunoaşte că asemenea sisteme tind către reversie. Reversia însăşi (în sensul de revenire la condiţia fiziologică) este de mai multe feluri şi, prin urmare, presupune o mulţime de căi imprevizibile de evoluţie a unui asemenea sistem ieşit de sub control. În asemenea situaţii este supărătoare posibilitatea transformării unuia din componenţii fundamentali ai sistemului (agentul biotransformant). Acesta poate deveni, pe această cale, impropriu unei folosiri ulterioare în condiţiile dorite. Cu toate acestea, există avantaje serioase în cazul biotehnologiilor bazate pe bioconversii în condiţii nefiziologice, şi aceste avantaje par să compenseze riscurile (de fapt în această situaţie riscurile se limitează strict la utilizarea biosistemului; chiar şi din acest punct de vedere, biotehnologia prezintă avantaje apreciabile asupra tehnologiei chimice, deoarece, în sine, o biotehnologie nu poartă pericolul, de exemplu, al unei explozii devastatoare care se poate produce cînd se lucrează cu gaze combustibile sub presiune şi la temperaturi înalte). În cazul unor asemenea biotehnologii, limita superioară a insecurităţii este pierderea şarjei. Asemenea biotehnologii necesită un plus de atenţie dar nu reprezintă imposibilităţi. Din acest motiv, şi ţinînd seama de unele avantaje economice (produşi valoroşi) ele se practică pe scară largă şi duc la rezultate avantajoase. Un asemenea exemplu este realizarea unui proces de bioconversie la nivelul unui organit. Pentru aceasta, este necesară instalarea accesului liber al substratului la acel agent biotransformant şi anume accesul în concentraţii ridicate, care să determine obţinerea de randamente de bioconversie foarte ridicate. Este evident că în asemenea situaţie translocarea transmembranală a substratului ar fi limitativă pentru viteza de bioconversie şi ar complica tabloul economic al procesului prin consumarea unei energii apreciabile ataşate acestui proces. Eliminarea acestor inconveniente se realizează în aceste situaţii prin practicarea unei leziuni membranale care va institui o comunicaţie directă a mediului celular intern (citoplasma) cu mediul extern în care se plasează substratul. Procesul va decurge sub presiunea tendinţei permanente a celulei de a-şi restabili integritatea. Situaţia duce la instituirea unui anumit echilibru astfel încît, în cele din urmă, se poate vorbi totuşi de o anumită integralitate, leziunea membranală dobîndind, în final, un statut de por membranal. Este adevărat că acest por va termina prin a fi eliminat, dar practicînd numeroşi asemenea „pori", celula, din motive de supravieţuire, îşi va atenua opoziţia, va tolera situaţia, i se va adapta, dar o va elimina atunci cînd agentul lezional îi va putea fi accesibil. Evident că în această situaţie unitatea fiziologică de timp devine timpul de reparare. Determinarea acestuia nu este foarte uşoară, implică o tratare statistică şi se complică mult prin schimbarea poziţiei celulei faţă de eveniment (este o adevărată cinetică informaţională căci, la început, celula vede în leziune un pericol grav, apoi rezistenţa ei dobîndeşte un caracter pasiv — perioada cunoaşterii agre-

sorului, pentru ca în final să devină ea însăşi agresivă faţă de agresor. Toate aceste consideraţii de timp fiziologic impun proceselor de bioconversie o tratare atentă, derivată din specificitatea lor foarte mare. Din punctul de vedere al individualităţii lor, procesele de bioconversie îşi realizează una din trăsăturile lor cele mai caracteristice, complexitatea, prin intermediul celor două componente materiale: agentul biotransformat şi substratul. Acestora li se adaugă un al treilea element, imaterial, interacţiunea celor două elemente. De fapt, procesul bioconversiei este tocmai această interacţiune. Se pot separa deci două entităţi, una materială reprezentată de sistemul de bioconversie (formată din agent biotransformant şi substrat) şi una imaterială, determinată strict, logic şi obiectiv, de prima, reprezentată de procesul de bioconversie (totalitatea reacţiilor funcţionale care se stabilesc între cele două elemente materiale). În realitate, este corect să se spună despre procesul de bioconversie că reprezintă relaţiile care se stabilesc între agentul biotransformant şi substrat numai dacă se face specificaţia că aceste relaţii au o evoluţie în timp (spaţiul fiind delimitat de cei doi componenţi materiali). Fără prezentarea lor secvenţială, nu se poate vorbi de bioconversie, secvenţialitatea evenimentelor în care materialitatea evenimentelor care materializează aceste relaţii (agent — substrat) reprezintă un element fundamental, definitoriu, de esenţă informaţională, pentru procesul de bioconversie. Această desfăşurare programată în timp este o consecinţă directă a structurii materiale a sistemului şi, cu toate că reprezintă partea cea mai vizibilă a fenomenului, nu trebuie confundată cu el. Bioconversia nu poate fi redusă la secvenţa evenimentelor componente. Aceasta ar duce la excluderea unor relaţii cauzale fundamentale, ar limita mult înţelegerea ei, şi ar face imposibilă realizarea unor progrese în utilizarea sistemelor de bioconversie. Sistemele de bioconversie manifestă multe din trăsăturile sistemelor vii, fiind, la rîndul lor, părţi ale unor sisteme vii (subsisteme), sau chiar sisteme vii; din această cauză, sistemele de bioconversie menţin unele trăsături ale sistemelor vii, cum ar fi echilibrul dinamic, integralitatea şi autoreglarea. Din punctul de vedere al integralităţii, pentru sistemele de bioconversie este caracteristică legătura dintre structura materială a sistemului (agent biotransformant şi substrat) şi suprastructura sa funcţională, evenimente de bioconversie structurate secvenţional prin desfăşurarea procesului de bioconversie. Există o relaţie cauzală foarte semnificativă pentru evoluţia procesului de bioconversie: orice alterare (sau orice alterare mai importantă) a structurii materiale a sistemului (a integrităţii) determină o atenuare corespunzătoare a suprastructurii, a funcţiunii de bioconversie a sistemului, a integrităţii. Semnificaţia acestei relaţii constă în faptul că nici un proces de bioconversie nu poate exista şi nu este de înţeles în afara determinării sale materiale. Această concluzie probează, printre altele, caracterul ştiinţific, materialist, al conceptelor cu care operează biotehnologia, ştiinţă a vieţii şi totodată a marii industrii. Echilibrul dinamic, funcţiune majoră a biosistemelor, se regăseşte şi în cazul sistemelor de bioconversie. În cazul acestora, însă, este vorba de aspecte mult mai concrete ale circulaţiei materiei şi energiei printr-un biosistem dat. Circulaţia materiei în cazul sistemelor de bioconversie manifestă fenomenul polarităţii permanente a sensului, adică circulaţia materiei este reprezentată de o deplasare permanentă a unui substrat material (substratul bioconversiei) spre o altă zonă a sistemului în care el îşi modifică structura materială, conform acţiunii transformatoare exercitate asupra lui de agentul biotransformant. Paralel cu acest proces, are loc un altul, paralel şi interdependent: desfăşurarea unui flux energetic. În cazul bioconversiei, fluxul de energie are o direcţie şi un sens caracteristic şi precis şi i se asociază un flux de complexitate şi informaţie absolut caracteristice şi foarte precis definite (însă variabile de la caz la caz şi depinzînd strict de structura materială a sistemului). Desfăşurarea procesului de bioconversie (trecerea permanentă de la substrat la produs) presupune, prin însăşi natura sa, desfăşurarea unui echilibru dinamic „stricto sensuu", deoarece în sistem intră o cantitate de substrat şi din sistem iese o cantitate echivalentă de produs de bioconversie. Menţinerea acestei situaţii este o manifestare tot atît de caracteristică a unei alte trăsături a materiei vii: autoreglarea. Sistemele de bioconversie manifestă prin structura lor posibilităţi foarte avansate de a controla desfăşurarea procesului de bioconversie şi de a-l menţine între limitele caracteristice. Această trăsătură caracteristică reprezintă cel mai mare avantaj al lor asupra sistemelor chimice de conversie. De aici, şi importanţa biotehnologică a sistemelor de bioconversie. Autoreglarea sistemelor de bioconversie permite un autocontrol al proceselor de bioconversie. Aceasta este însă ferm limitată la anumite finalităţi metabolice. Faptul este, din punct de vedere biotehnologic, foarte avantajos, deoarece există posibilitatea reorientării dirijate a acestor procese, astfel încît să li se propună, ca proprii, şi alte sensuri de bioconversie, pentru care aceste sisteme nu s-au pregătit în mod natural, dar pe care le pot accepta (dacă ele au fost alese judicios şi impuse ferm). Acest lucru este posibil numai printr-o cunoaştere foarte avansată a structurii biosistemelor în care apar procese de bioconversie şi mai ales prin cunoaşterea elementelor materiale ale structurii sistemelor de bioconversie. Elementul cel mai caracteristic rămîne cel activ, agentul biotransformant şi, din acest motiv, în funcţie de natura acestuia, se pot stabili şi posibilităţile sistemului de bioconversie. Această natură, fiind vorba de un element material al unui sistem viu, depind în mod determinant de nivelul de organizare a sistemului din care face parte respectivul agent biotransformant. Astfel, există agenţi biotransformanţi aflaţi la nivelul molecular (enzime libere), la nivelul subcelular (agregate enzimatice, organite etc), la nivelul celular (celule care execută o transformare sau un ciclu de transformări, o cale metabolică), la nivelul populaţional (populaţii de celule sau indivizi care transformă un anumit substrat) sau la nivel de biotop sau ecosistem. Toate aceste situaţii presupun procese de bioconversie din ce în ce mai ample, în care agentul biotransformant prezintă structuri tot mai complicate, dar totodată şi posibilităţi de bioconversie din ce în ce mai mari. În acest sens, din punct de vedere biotehnologic, sporeşte şi avantajul folosirii agentului de bioconversie dar şi greutatea de a o face, căci acest fapt presupune cunoştinţe tot mai adînci asupra rolului agentului în procesele naturale, ceea ce îngreunează aplicarea imediată a unei biotehnologii întemeiate pe exploatarea capacităţilor unui asemenea agent. În legătură cu nivelul de organizare a sistemului din care provine sau pe care îl reprezintă agentul biotransformant, se impun anumite precizări semnificative: un agent poate să se afle la nivel celular dar nu este lipsit de importanţă dacă este vorba de celula specializată din componenţa unui organism (deci sub nivel individual) sau despre o celulă care constituie ea însăşi un individ biologic constituent al unei populaţii. De asemenea, în acest ultim caz relaţiile cu restul indivizilor din populaţia proprie depind mult de relaţiile cu mediul (cu substratul), astfel încît întreaga populaţie poate fi obligată de mediu la anumite capacităţi de bioconversie care să impună fiecărui individ sarcini deosebite pe această linie. Cunoscînd deci limitele între care pot varia în mod natural competenţele de bioconversie ale unui agent biotransformant, se pot obţine rezultate mai bune. O categorie aparte de agenţi biotransformanţi o constituie agenţii compuşi. O asemenea situaţie o reprezintă comensalismele, simbiozele şi mutualismele (în general, relaţiile probiotice) care pot duce la procese de bioconversie de o mare specificitate şi, uneori, cu mare importanţă practică. Exemplul cel mai cunoscut este acela al turnesolului, colorant cu proprietăţi de indicator acidobazic sintetizat din abundenţă de un lichen (simbioza unei alge şi a unui fung). În această situaţie, produsul util a impus utilizarea acestei bioconversii, însă într-un mod rudimentar şi fără orizont biotehnologic. Dacă se ţine seama că această categorie de vieţuitoare (lichenii) sînt capabile de sinteza foarte fină a unor produşi de mare utilitate practică (taninuri, antibiotice, coloranţi etc.) folosirea lor ca agenţi biotransformanţi apare ca un capitol foarte atractiv al biotehnologiei, aceasta cu atît mai mult cu cît experienţa acumulată în unele domenii (microbiologie, algologie) poate fi fructificată cu succes şi în timp scurt dacă se vor corobora acele cunoştinţe cu o deplină cunoaştere a metabolismului.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Metode generale de analiză a intensității benzilor de vibrație ale moleculelor poliatomice. Sînt discutate diferitele metode utilizate pentru determinarea intensității benzilor de vibrație ale moleculelor poliatomice. Deși soluțiile individuale ale intensităților spectrale în vizibil obținute pe baza acestor metode descriu datele moleculare, ele nu pot fi justificate din punct de vedere fizic; de exemplu, alegerea sensului sau semnului și mărirea momentelor legăturii sau derivatele polarizabilității moleculei. Este necesar să se calculeze parametrii moleculari din intensitățile IR sau Raman pentru cele mai multe dintre molecule, pentru a se stabili posibilitatea transferării parametrilor moleculari. Prin testarea adecvanței acestei metode pe diverse molecule se obțin generalizări sau tendințe într-o serie de molecule și poate fi cercetată transferabilitatea caracteristicilor în parametrii de intensitate.

DIXIT, L., J. Sci. Ind. Res., **45** nr. 9, sept. 1986, p. 389—401.

T.S.

Scinderea fotochimică a legăturii C-P din ionii nitrobenzilfosfonat. Stabilitatea chimică și cea termică a legăturii C-P în acid alchilfosfonic este bine cunoscută și reacții chimice care includ scindarea legăturii C-P nu sînt comune. Scindarea fotochimică a legăturii C-P din acidul fosfonic liber a fost raportată pentru prima dată de autori, într-o lucrare recentă. În prezenta lucrare, este discutată în mod detaliat fotoliza acizilor nitrobenzilfosfonici. Sub iradiere UV, în acidul *p*-nitrobenzilfosfonic în soluție bazică de etanol apos (80% EtOH) are loc scindarea legăturii C-P și rezultă 1,2-bis (4-nitrofenil) etan, *p*-nitrotoluen, etildihidrogenfosfat și ortofosfat. Fotoliza depinde de *p*H-ul soluției, scindarea legăturii C-P începînd la un *p*H mai mare de 5, cînd are loc disocierea acidului *p*-nitrobenzilfosfonic. Acidul nedisociat sau monodisociat nu este supus unei scindări a legăturii C-P, pentru această fotoscindare fiind necesară disocierea completă a acidului. Fotoliza este în esență aceeași în prezență sau absență de oxigen. Ea se produce prin transferul intramolecular al unui electron de la grupa PO_3^{2-} la grupa NO_2 aromatică din molecula acidului, cu formarea unei stări excitate, care imediat suferă o scindare eterolitică a legăturii C-P, cu formarea anionului *p*-nitrobenzil și anionului metafosfat monomeric, ca intermediari. Anionul *p*-nitrobenzil trece în *p*-nitrotoluen, iar anionul metafosfat trece în etildihidrogenfosfat și ortofosfat. Scindarea legăturii C-P a ionului *p*-nitrobenzilfosfonat se produce mai ușor decît scindarea legăturii C-P a ionilor *o*- și *m*-nitrobenzilfosfonat, randamentele cuantice ale scindării legăturii C-P din dianionii *o*-, *m*- și *p*-nitrobenzilfosfonat fiind 0,024, 0,039 și 0,76 (pentru: concentrații = 50 mmol.dm^3, 50% EtOH/H_2O, *p*H = 12).

OKAMOTO, Y., IWAMOTO, N., TOKI, S. și TAKAMUTU, S., Bul. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 1, ian. 1987, p. 277—282.

E.B.

Transpoziții rapide ale cationilor radicalici ai unor esteri de acizi grași monoenoici epoxidați ca o funcție a duratei de viață a ionilor. Metodologiile convenționale de spectrometrie de masă pot fi aplicate pentru localizarea legăturilor duble la esteri ai unor acizi grași nesaturați. Deoarece, însă, alchenele izomere mențin structura lor inițială peste 10^{10}s numai după ionizare, s-a recurs la derivați epoxidici pentru a se putea identifica partea olefinică din esteri ai unor acizi grași monoenoici din structura fragmentelor obținute la scindarea α a ciclului de trei membri din moleculă. Epoxizii cu mase moleculare mici nu pot fi supuse unei fragmentări α față de grupa funcțională. Eliminarea catenelor laterale la oleatul și elaidatul de metil epoxidați, ionizați, apare, în competiție cu alte procese, numai pentru specii cu durata de viață $\leqslant 10^7$ s, adică pentru acelea care reacționează în sursa de ioni a instrumentului. Două structuri diferite caracterizează derivații epoxidici ionizați ai esterilor metilici ai acizilor oleic și elaidic, anume o specie epoxidică cu viață scurtă și ioni distonici stabili. Apariția în spectrul ionului stabil a fragmentelor concordă cu o transpoziție rapidă a speciei epoxidice nestabilă în ioni distonici stabili, în cadrul limitei de timp a speciilor care reacționează în sursa de ioni. Comportarea aparent diferită a derivaților epoxidici ai olefinelor cu masă moleculară mică și ai esterilor unor acizi grași nesaturați poate fi explicată considerînd că stabilitatea ionilor primari, adică a celor care prezintă intactă partea heterociclică, este o funcție a numărului de grade interne de libertate care caracterizează moleculele probelor. Apariția unei transpoziții rapide între cele două specii discutate are deci un rol important la determinarea structurii unor esteri grași monoenoici prin spectrometrie de masă.

LIGUORI, A., ROMEO, G., SINDONA, G. și UCCELLA, N., Chim. Ind. (Milano), **69**, nr. 3, mart. 1987, p. 100—101.

E.B.

Relaxare dielectrică în zeoliți. I. Studiul relaxării dielectrice în zeoliți Linde A. Autorii au studiat relaxarea dielectrică în domeniul frecvențelor 10^2—10^6 Hz, a zeoliților Linde A conținînd cationi monovalenți schimbabili (Na^+, K^+, Cs^+, $CH_3NH_3^+$). Conținutul de apă al probelor a fost reglat prin uscare standardizată. Proprietățile dielectrice au fost determinate în suspensie cu ulei de parafină. Caracteristicile procesului de relaxare (factorii Fuoss-Kirkwood, energiile de activare Arrhenius ε_∞ și ε_Ω, frecvențe de „salt ionic" și momentele de dipol) permit a se trage concluzia că respectiva relaxare este aproximativ independentă de calitatea cationului schimbabil. Relaxarea poate fi provocată de reorientarea moleculelor de apă și de efectul Maxwell-Wagner.

SZASZ, A., AL. RAHIM, S.S. și LISZI, J., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 3, mart. 1987, p. 116—122.

A.W.

Măsurarea coeficienților de difuziune gazoasă în produse de reacție poroase. A fost elaborată o nouă metodă pentru măsurarea, în condiții de reacție simulată, a vitezelor de difuziune în produsele solide, poroase, ale reacțiilor gaz-solid. Metoda este bazată pe modelul de gaz cu praf și astfel evaluează separat contribuțiile aduse de difuziunea Knudsen, difuziunea moleculară și curgerea acționată de presiune. Se prezintă rezultate pentru fierul produs prin reducerea cu hidrogen a hematitei și reducerea cu hidrogen a clorurii feroase, cît și pentru oxidul de calciu produs prin descompunerea carbonatului de calciu. Rezultatele arată că metoda oferă rezultate reproductibile atît la temperaturi ridicate, cît și la temperaturi joase, asemenea rezultate fiind de mare însemnătate pentru cinetica și mecanismul de reacție la reacțiile gaz-solid. Cu titlu de exemplu, rezultatele obținute sînt aplicate la experimente independente privind cinetica reducerii clorurii feroase și permit regăsirea aproape perfectă a vitezelor de reacție măsurate experimental, dovedind că această reacție de reducere este controlată exclusiv de procesele de transport ale transferului de căldură și masă.

STAIA, M. H., CAMBELL, F. R. și HILLS, A.W.D., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 3, mart. 1987, p. 438—446.

A.W.

Structura de echilibru a complecșilor de apă și apă grea. Structura de echilibru a complexului de apă și apă grea a fost determinată din prezența diferitelor specii deduse din echilibre. Numeroasele procese de echilibru pot fi reduse la trei tipuri fundamentale: la echilibru de ionizare, de hidratare și de asociere. Aceste procese elementare de echilibru au un rol hotărîtor în structura de echilibru. Drept rezultat al studiului efectuat, autorul prezintă relații și modele matematice pentru structura de echilibru a complecșilor de apă și de apă grea.

MUZSNAY, CS., Magy. Kém. Folyoirat, 93, nr. 2, febr. 1987, p. 54—58.

A.W.

Complex de metal protejat cu polimer pentru separări de gaze. III. Rezistivitatea față de apă a clorurii de aluminiu și cupru (I) pe suport de rășină polistirenică ca adsorbant solid pentru oxid de carbon. În continuarea studiilor lor cu privire la folosirea clorurii de aluminiu și cupru (I), $AlCuCl_4$, pe suport de rășină polistirenică ca adsorbant pentru CO, autorii publică în prezenta lucrare rezultatele obținute la investigarea rezistivității față de vapori de apă a $AlCuCl_4$ pe suport de rășină polistirenică de tip macroreticular. Adsorbantul solid a fost prepa-

rat din $AlCl_3$, CuCl şi răşina poliesterică de tip macroreticular (copolimer stiren-divinilbenzen 8 : 2), prin refluxare în diferiţi solvenţi (disulfură de carbon, diclormetan, benzen, toluen), sub atmosferă de azot uscat. Adsorbţia de CO a fost efectuată la 25°C şi 1 atm, iar desorbţia de CO a fost făcută la aceeaşi temperatură şi la 7 torr. Contactele adsorbantului cu vapori de apă au fost realizate prin circularea azotului gazos cu conţinut de 10% mol. apă, în raport cu CuCl, peste adsorbant. (Conţinutul de apă — în domeniul 4600—6100 p.p.m.) Sînt descrise influenţele solvenţilor folosiţi la preparare asupra rezistivităţilor faţă de apă ale adsorbanţilor. În continuare sînt discutate rezultatele obţinute la microscopia cu electroni exploratori şi microanaliza cu raze X de energie dispersivă asupra suprafeţei şi secţiunii transversale ale adsorbanţilor. În final este discutat mecanismul rezistivităţilor faţă de apă ale adsorbanţilor în lumina microstructurii acestora. Se conclude că folosirea unor solvenţi ca disulfura de carbon şi diclormetanul, care sînt solvenţi buni pentru răşina şi solvenţi slabi pentru sarea dublă, este esenţială pentru ca adsorbanţii să fie suficienţi de stabili faţă de vapori de apă.

HIRAI, H., HARA, S. şi KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 1, ian. 1987, p. 385—390.

E.B.

O nouă ecuaţie predictivă pentru solubilitatea *n*-alcanilor solizi în solvenţi organici. A fost elaborată o ecuaţie pentru a prezice solubilitatea *n*-alcanilor solizi în solvenţi organici incluzînd hidrocarburi, cetone, esteri şi alcooli. Principalul avantaj oferit de această ecuaţie este numărul limitat al valorilor necesare pentru calcul. Proprietăţile de topire şi tranziţie ale alcanilor solizi, volumele lor molare şi volumele molare ale solvenţilor sînt suficiente pentru o prezicere corectă a solubilităţii în solvenţi nepolari. În solvenţi polari, în afară de aceşti factori, mai este necesar un parametru de solubilitate nespecific pentru substanţa dizolvată şi pentru solvent. În alcooli, un model nou ne permite formularea cantitativă a aşa-numitului efect hidrofob şi prezicerea solubilităţii alcanilor solizi fără introducere de noi parametri.

HAULAIT-PIRSON, M.-C., HUYS, G. şi VANSTRAELEN, E., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 3, mart. 1987, p. 447—452.

A.W.

Dializă cu neutralizare pentru deionizare. Dializa Donnan este un proces pe membrană schimbătoare de ioni, bazat pe echilibrul Donnan. Recent, autorii au propus o nouă metodă de deionizare, bazată pe principiul dializei Donnan folosind concomitent o membrană schimbătoare de cationi şi o membrană schimbătoare de anioni. Cînd o soluţie de sare este separată dintr-o soluţie acidă cu o membrană schimbătoare de cationi şi dintr-o soluţie bazică cu o membrană schimbătoare de anioni, cationii din soluţia de sare sînt schimbaţi cu protoni, în timp de anionii sînt schimbaţi cu ioni hidroxid şi simultan au loc deionizarea şi neutralizarea. Acest proces poate fi numit „dializă cu neutralizare", deoarece sărurile sînt transportate rapid prin membrană de către marii gradienţi de concentraţie ai protonilor şi ionilor hidroxid produşi în compartimentul de deionizare. Dializa cu neutralizare este un proces simplu, continuu şi foarte eficient. Membranele schimbătoare de ioni sînt mult mai permeabile pentru electroliţi decît pentru neelectroliţi şi separarea mutuală a acestora este posibilă cu metoda propusă. Experimentele de deionizare au fost efectuate într-o celulă de dializă cu neutralizare avînd o membrană schimbătoare de anioni şi una schimbătoare de cationi, separate prin pereţi de cauciuc siliconic. Unul din compartimente conţinea o soluţie de $Ca(OH)_2$, celălalt conţinea o soluţie de H_2SO_4, iar compartimentul din mijloc a fost pentru o soluţie de KCl (electrolit). S-a constatat că concentraţia ionică descreşte şi rezistenţa specifică creşte rapid cu timpul şi o apă deionizată, cu rezistenţă specifică de 1 Ω M. cm, a fost obţinută după 1,5 h.

IGAWA, M., ECHIZENYA, K., HAYAXHITA, T. şi SENO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 1, ian. 1987, p. 381—383.

E.B.

Descrierea matematică a variaţiei suprasaturării, a cineticii reacţiilor nucleofile şi de creştere a cristalelor de bicarbonat de sodiu în sistemul $NaCl-NH_3-CO_2-H_2O$. Au fost determinate şi interpretate matematic valorile care descriu variaţia procesului de suprasaturare, parametrii cinetici ai reacţiilor nucleofile şi cei de creştere a cristalelor de bicarbonat de sodiu în cadrul sistemului $NaCl-NH_3-CO_2-H_2O$, prezent în soluţiile apoase amoniacale, parţial carbonatate, de clorură de sodiu. Pe baza analizei matematice efectuate, a fost evidenţiat rolul decisiv al temperaturii asupra cineticii procesului de carbonatare în condiţii izoterme-izobare a soluţiilor apoase amoniacale de NaCl. Au fost trasate curbele care descriu variaţia gradului de suprasaturare a soluţiilor cercetate pe baza variaţiei dimensiunilor cristalelor de $NaHCO_3$.

BUCIKOWSKI, R., Him. Ind. (Sofia), nr. 2, febr. 1987, p. 70—73.

G.G.

Influenţa unor factori asupra randamentului de cristalizare a acidului ascorbic din soluţii apoase. Soluţiile apoase ale acidului ascorbic se caracterizează prin valori ridicate ale temperaturilor de suprarăcire, care pot varia între 10 şi 40 K, în funcţie de viteza de răcire şi de temperatură. S-a studiat la scară de laborator procesul de cristalizare a acidului ascorbic din soluţii apoase saturate şi s-au determinat influenţa vitezei de răcire a soluţiilor şi a duratei procesului asupra randamentului de cristalizare. S-a stabilit că procesul de cristalizare se desfăşoară cu randamente ridicate (pînă la 100%) folosind soluţii cu un conţinut iniţial de minimum 45% acid ascorbic, la viteze de răcire mai mici de $8{,}33 \cdot 10^{-3}$ K/s la o durată minimă de lucru de trei ore.

MATYNIA, A. şi WIERZBOWSKA, B., Przem. Chem., **65**, nr. 12, dec. 1986, p. 672—674.

G.G.

Dinamica reacţiei atomilor de fluor cu trans-diimida. În cursul experienţelor de chimiluminiscenţă în infraroşu prin relaxare frînată s-a măsurat emisia de acid fluorhidric provenind din reacţia fluorului cu diimida. Distribuţia vibraţională este inversă şi atinge un maxim cu HF (v' = 2). Această energie de partiţie indică producerea reacţiei fără formarea speciilor intermediare cu viaţă lungă. Datorită dificultăţilor întîmpinate în producerea N_2H_2, nu s-a putut determina forma detaliată a distribuţiei energiei primare.

BACK, R. A. şi alţii, Can. J. Chem., **65**, nr. 2, febr. 1987, p. 451—455.

T.S.

Mecanismul şi stereochimia deshidratării oxolanilor la diene. Autorii au studiat deshidratarea selectivă a (±)- şi mezo-2, 2, 3, 4, 5, 5-hexametiloxolanilor ducînd la formarea de diene, pe γ -Al_2O_3, BPO_4 şi zeolit NaX în fază gazoasă, precum şi în fază lichidă, în acid formic. Pe baza transformărilor suferite în aceleaşi condiţii ale acestor eteri ciclici şi ale altora cît şi ale unor alcooli simpli înrudiţi structural şi ale eterilor metilici, se interpretează mecanismul şi stereochimia deshidratării.

MOLNÁR, Á. şi BARTÓK, M., Magy. Kém. Folyoirat, **93**, nr. 2, febr. 1987, p. 59—64.

A.W.

Cinetica oxidării alcoolilor polihidroxilici cu vanadiu(V) S-a studiat cinetica oxidării 1,2-etandiolului, 1,2- şi 1,3-propandiolului, 1,2,3-propantriolului, xilotolului, dulcitolului, manitolului şi sorbitolului cu vanadiu(V) în acid percloric. Reacţiile sînt de ordinul unu în raport cu concentraţia alcoolului polihidroxilic şi vanadiu(V), iar valorile constantelor de viteză de ordinul doi înregistrate pentru 1,2,3-propantriol, xilotol şi sorbitol descresc uşor cu descreşterea concentraţiei de vanadiu(V) şi creşterea concentraţiei alcoolului polihidroxilic. Sulfatul acid de sodiu şi percloratul accelerează reacţiile, efectul celei din urmă fiind mai accentuat. S-au determinat parametrii de activare. Se propune un mecanism în trei etape implicînd ruperea legăturii C—H în etapa determinantă de viteză.

VIRTANEM, P.O.I., şi alţii, Finnish Chem. Lett., 13, nr. 6, 1986, p. 165—175

T.S.

Cinetica reacţiei p-dinitrobenzenului în apă oxigenată în mediu bazic. Studiul cinetic al reacţiei *p*-dinitrobenzenului cu H_2O_2 şi NaOH în soluţii apoase de dioxan 10, 30 şi 50%, a fost efectuat la temperatura de 30°C. Reacţia implică formarea unui intermediar relativ stabil care absoarbe puternic în domeniul vizibil, şi a cărui viteză de formare este de circa 18 ori mai mare decît viteza sa de transformare în produsul final, anume *p*-nitrofenolul. Spectrele RMN de ^1H şi ^{13}C ale soluţiilor aduc dovezi că intermediarul este hidroperoxidul de *p*-nitrofenil, ce pare a fi prima identificare a unei specii arilperoxidică.

HELLER, R. A. şi WELLER, R., Can. J. Chem., **65**, nr. 2, febr. 1987, p. 251—255.

T.S.

Cinetica de adsorbţie şi reacţie pentru hidrogenarea consecutivă a 2-etilhexenalului pe un catalizator de Ni/SiO_2. S-a studiat cinetica reacţiilor de hidrogenare eterogenă 2-etilhexenal → 2-etilhexanal → 2-etilhexanol în prezenţa unui catalizator de Ni/SiO_2. Experimentele de hidrogenare au fost efectuate în fază gazoasă, în condiţii staţionare, într-un reactor cu rezervor continuu, cu agitare perfectă, de tip Sunderland. În continuare, s-a studiat cinetica de adsorbţie şi desorbţie, precum şi densitatea suprafeţei punctelor active pentru speciile nesaturate 2-etilhexenal şi 2-etilhexanal, într-un sistem cu microbalanţă şi regim continuu, cu ajutorul analizei răspunsului de pas. Pentru hidrogenare, ca şi pentru experimentele de adsorbţie, au fost testate mai multe ecuaţii de viteză mecanistică, bazate pe formalismul Langmuir, printr-o rutină de estimare neliniară a parametrilor. Analiza a arătat că viteza de hidrogenare poate fi descrisă în mod satisfăcător printr-un model Langmuir-Hinshelwood unde prima treaptă de reacţie are loc pe puncte diferite decît a doua treaptă. Experimentele de adsorbţie au arătat că numai pe o mică parte din punctele de adsorbţie desorbţia este suficient de rapidă pentru a satisface condiţia de echilibru pentru teoria Langmuir-Hinshelwood. De aceea, s-a tras concluzia că cea mai mare parte a suprafeţei catalizatorului este acoperită de aldehide adsorbite aproape ireversibil în condiţiile experimentale folosite în cursul hidrogenării.

NIKLASSON, C. şi SMEDLER, G., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 3, mart. 1987, p. 403—410.

A.W.

Estimarea activităţii catalizatorului în timpul funcţionării. Datele zilnice de operare a unei instalaţii industriale pot fi folosite pentru stabilirea activităţii relative a catalizatorului dispus în strat fix. Pe această bază este mai uşor să se anticipeze momentul la care catalizatorul atinge nivelul de activitate cînd trebuie efectuată regenerarea. Se exemplifică prin utilizarea ecuaţiei cinetice, constantei de viteză, energiei de activare şi a condiţiilor de conducere a procesului, modul de evaluare a activităţii catalizatorului în instalaţia de hidrodesulfurare.

CHATTOPADHYAX, C., Hydroc. Process., **66**, nr. 2, febr. 1987, p. 49—50.

T.S.

Recircularea catalizatorului în reacţii catalitice omogene. În procesele catalitice omogene, produsele de reacţie conţin la îndepărtarea din sistemul de reacţie şi o parte din catalizator. Recuperarea şi recircularea catalizatorului constituie un obiectiv determinant al economicităţii procesului. Sînt trecute în revistă diferitele alternative de recirculare ale unui catalizator omogen pe bază de metale tranziţionale. Pe lîngă binecunoscutele metode termice şi chimice, sînt discutate imobilizarea catalizatorilor pe suporţi solizi şi separarea catalizatorilor prin osmoză inversă. O atenţie specială este acordată recirculării catalizatorilor prin intermediul sistemelor fluid—fluid bifazice.

BEHR, A. şi KEIM, W., Erdöl Erdgas Kohle, **103**, nr. 3, mart. 1987, p.126—130.

T.S.

Influenţa tratamentului cu acid fosforic asupra proprietăţilor catalitice ale acidului niobic. Studii recente ale autorilor au arătat că acidul niobic, $Nb_2O_3 \cdot nH_2O$, are proprietate puternic acidă şi manifestă activitate catalitică faţă de diverse reacţii catalizate acid, chiar supus unui tratament termic la temperaturi joase (100—200°C). La temperaturi ridicate (550°C), însă, el se descompune, trecînd în oxid de niobiu, cristalin, şi pierzînd din proprietatea acidă şi activitatea catalitică. Pe de altă parte, adăugarea de ioni SO_4^{2-} sau F^- la un oxid de metal, cum ar fi Al_2O_3 sau TiO_2, favorizează aciditatea oxidului de metal, ior ionii SO_4^{2-} protejează TiO_2 contra transformării lui în cristale de rutil stabil. În prezentul studiu a fost investigată influenţa tratamentului cu acizii fluorhidric, sulfuric sau fosforic asupra structurii, proprietăţilor acide şi activităţii catalitice ale acidului niobic. S-a constatat că, dintre acizii cercetaţi, cel mai eficace este acidul fosforic. Acidul niobic tratat cu acid fosforic nu pierde aciditatea puternică, nici la un tratament termic la temperaturi ridicate (peste 600°C). Acest fapt este atribuit formării unui polifosfat nevolatil, prin condensarea acidului fosforic pe suprafaţa sau aproape de suprafaţa acidului niobic, în cantitate suficientă să acopere suprafaţa acidului niobic, independent de concentraţia acidului fosforic. Tratamentul cu acid fosforic s-a dovedit a fi deosebit de eficace şi pentru prevenirea cristalizării oxidului de niobiu la temperaturi ridicate, cît şi pentru menţinerea unei mari arii a suprafeţei acidului niobic. Au fost efectuate studii XPS în vederea obţinerii de informaţii cu privire la compoziţia suprafeţei acidului niobic la temperaturi ridicate, înainte şi după tratamentul cu acid fosforic, din care se conclude că acidul fosforic pătrunde în straturile interioare ale acidului niobic. Eficienţa tratamentului asupra activităţii catalitice a acidului niobic a fost testată la conversia metanolului şi hidratarea etilenei catalizate de acid niobic. În ambele cazuri s-a constatat că acidul niobic tratat cu acid fosforic şi tratat termic la temperaturi ridicate manifestă o mare activitate catalitică, în timp ce activitatea catalitică a acidului niobic care nu conţine acid fosforic este foarte mică cînd este tratat termic la temperaturi ridicate.

OKAZAKI, S., KURIMATA, M., IIZURA, T. şi TANABE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 1, ian. 1987, p. 37—41.

E.B.

Tetraoxidul de osmiu, ca un catalizator redox. Mecanismul descompunerii catalizate de OsO_4 a peroxidului de hidrogen. Se propune un mecanism unificat pentru a descrie descompunerea catalizată de OsO_4 a peroxidului de hidrogen. Descompunerea este indusă prin atacul nucleofil al ionului HO_2^- asupra $OsO_4 \cdot aq.$ rezultînd un produs tranzitoriu roşu-vişiniu (absorbţia maximă la 530 nm) în domeniul $9 < pH < 13$. Aductul de peroxid al catalizatorului suferă reacţii redox intramoleculare rapide. Prima treaptă furnizează o pereche radicalică osmiu(VII)—superoxid, a doua treaptă dă dioxigen şi osmiu(VI). Aceste din urmă specii sînt apoi reoxidate de peroxidul de hidrogen într-o treaptă dielectronică. Acest ciclu redox reprezintă componenta moleculară a descompunerii cu viteza maximă la *p*H 10,6—10,7, unde concentraţiile speciilor de osmiu (VIII) şi osmiu(VI) sînt chiar egale. La un *p*H inferior, se formează acid osmic(VI) nedisociat, care este peroxidat. Acidul peroxoosmic(VI) suferă o homoliză, formîndu-se radicalii ·OH şi osmiu(VII). Acesta din urmă este redus de peroxidul de hidrogen, declanşîndu-se astfel o reacţie radicalică în lanţ, cu formare de radicali de superoxid. Procesul radicalic în lanţ implicînd radicalul ·OH depinde de *p*H, prezentînd un maxim la *p*H 8,5. La *p*H-uri mai joase predomină componenta radicalică în descompunere. În timpul descompunerii se constată de asemenea şi formarea oxigenului singlet, cu un randament mic. Schema de reacţie produsă se dovedeşte a fi corespunzătoare pentru simularea principalelor caracteristici ale descompunerii catalizate.

CSÁNYI, L. J., GALBACS, Z. M., NAGY, L. şi HORVATH, T., Acta Chim. Hung., **123**, 3—4. noiem.—dec. 1986, p. 123—135.

A.W.

Caracteristicile catalizatorului standard pentru procesul de oxiclorurare a etilenei. S-au cercetat: influenţa temperaturii de reacţie (693—743 K), variaţia raportului molar între reactanţi şi influenţa duratei procesului asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorilor utilizaţi în procesul de oxiclorurare a etilenei pînă la 1,2-dicloretan. Cercetările s-au făcut într-un reactor cu funcţionare continuă cu pat fix de catalizator. S-au obţinut rezultate optime folosind un catalizator industrial standard cu următoarele caracteristici: porozitatea

– 42,4%; volumul porilor – 0,38 cm^3/g; suprafaţa specifică – 26 m^2/g; raza medie a porilor – 21,5 nm; conţinut de Cu – 10,8%; conţinut de K – 9,3%; conţinut de săruri active ($CuCl_2$+KCl) – 39,06%.

CZARNY, Z. şi REPELEWICZ M., Przem. Chem., 65, nr. 12, dec. 1986, p. 659–661.

G.G.

Aminarea în fază de vapori a ciclohexanolului pe catalizatori din metale din grupa platinei pe suport de silice. Pentru prima dată a fost investigată activitatea catalitică şi selectivitatea la metalele din grupa platinei (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) pentru aminarea ciclohexanolului în fază de vapori. Produsele principale ale reacţiei au fost ciclohexilamina şi anilina, iar ca produse secundare s-au detectat ciclohexan, benzen, diciclohexilamină şi N-ciclohexilanilină, acestea două din urmă fiind considerate produse de condensare a două molecule de ciclohexilamină, respectiv o moleculă de anilină cu o moleculă de ciclohexilamină. Cel mai activ catalizator s-a dovedit a fi Pt/SiO_2, dînd cea mai mare conversie pe unitate de greutate. Ţinînd seamă de activitate, toate studiile ulterioare au fost efectuate cu Pt/SiO_2. Studiindu-se aminarea ciclohexanolului în domeniul de temperaturi 478–539 K, s-a constatat că randamentele în ciclohexilamină şi anilină cresc cu creşterea temperaturii. Ele cresc de asemenea proporţional cu timpul de contact în domeniul pînă la 3,5 $g.h.mol^{-1}$. Pe baza rezultatelor unor reacţii, s-a stabilit următorul mecanism pentru aminarea ciclohexanolului. Prima etapă, care este determinantă de viteză, este dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă. Urmează formarea simultană a ciclohexilaminei şi anilinei, prin intermediul ciclohexilidenaminei rezultate prin aminarea ciclohexanonei. Pentru a se putea studia sensibilitatea faţă de structură a reacţiei de aminare, au fost preparaţi catalizatori de Pt/SiO_2 cu diverse mărimi de particule de Pt şi diferite dispersii. S-a constatat că activitatea catalitică şi selectivitatea pentru produse nu se modifică mult cu mărimea particulelor de Pt, Distribuţia pare să fie însă afectată de mărimea particulelor de Pt, deoarece selectivitatea la anilină descreşte şi selectivitatea la ciclohexan plus benzen creşte cu mărimea particulelor de Pt. Sistemul Pt/SiO_2 înalt dispers este favorabil pentru obţinerea anilinei cu cea mai mare selectivitate. Numărul atomilor de Pt de la suprafaţă se micşorează pe măsură ce dezactivarea catalizatorului înaintează. Dezactivarea poate fi cauzată de sinterizare sau otrăvirea suprafeţei catalizatorului de către materiale cărbunoase sau polimerice.

HAMADA H., KUWAHARA Y., SATO, T şi WAKABAYASHI, R., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 1, ian. 1987, p. 55–60.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Studiul comparativ al metodelor de determinare a azotului total în furaje. Autorii au interpretat critic metodele clasice de determinare a conţinutului de azot aminic la examinarea furajelor. Pentru dezagregare, cea mai eficientă s-a dovedit a fi utilizarea peroxidului de hidrogen, fără catalizator, respectiv în combinaţie cu sulfatul de cupru. Procedeul face posibilă determinarea rapidă a azotului total al matricelor de proteine cu grade de mineralizabilitate diferite, atît în domeniul de concentraţie de 0,02 N, cît şi în cel de 0,2. N. În cazul făinei de soia, al făinei de peşte, respectiv al drojdiei furajere, la concentraţia de 0,02 N, timpii de dezagregare de 120, 50, respectiv 120 minute au fost reduşi la 20, 10 respectiv 20 minute, iar la concentraţia de 0,2 N, timpii de dezagregare de 480, 480 respectiv, 840 minute au fost micşoraţi la 40, 45, respectiv, 60 minute.

SZAKÁCS-PINTÈR, M., PERL-MOLNÁR, T. şi MÁTYÁS, J., Magy. Kém. Folyoirat, 93, nr. 2, febr. 1987, p. 86–89.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia ionilor de uraniu tetravalent. Creşterea producţiei industriale de îngrăşăminte fosfatice, bazată pe materii prime care conţin uzual uraniu, duce la necesitatea găsirii unor căi de valorificare a uraniului din astfel de materii prime. S-a efectuat sinteza unei serii de noi agenţi de extracţie alchilfosforici şi alchilfenilfosforici şi s-a experimentat eficienţa utilizării acestora pentru separarea ionilor de U^{4+} din acidul fosforic de extracţie. Rezultate optime, care permit valorificarea practică a uraniului, s-au obţinut folosind acizi alchilfenilfosforici. Au fost stabilite condiţiile de extracţie a uraniului din soluţii cu un conţinut de 28% P_2O_5 şi 0,01% U.

PERKA, J., GORECKA, H. şi LISATOWICZ, E., Przem. Chem., 65, nr. 12, dec. 1986, p. 683–686.

G.G.

Descompunerea termică, reductivă, a bronzului de amoniu-oxid de wolfram, materie primă în metalurgia pulberilor. Autorii au studiat descompunerea termică, reductivă, a bronzului de amoniu–oxid de wolfram (AWOB) nedopat, utilizat ca materie primă în metalurgia pulberilor, în industria de becuri incandescente cu filament de wolfram. Clarificarea procesului de descompunere a compusului de bază nedopat este necesară în vederea scoaterii în evidenţă a caracteristicilor apărute la reducere, sub acţiunea dopanţilor. Conform rezultatelor obţinute prin metoda combinată de termogravimetrie şi spectrofotometrie în arc, AWOB se descompune mai întîi în două produse intermediare, necunoscute pînă în prezent, de AHWOB (bronz de amoniu-hidrogen-oxid de wolfram), iar la temperaturi mai ridicate într-un compus cu compoziţia şi starea de reducere, de asemenea necunoscute, AWOB. Acest din urmă bronz se reduce, trecînd printr-o fază cu compoziţia şi conţinutul de WO_2 variabile în funcţie de conţinutul de vapori de apă al H_2 gazos, la α-W pulbere. Atît compusul de bază, cît şi bronzurile oxidice noi, formate la reducere, sînt, fără excepţie, compuşi de bronz săraci în cationi, suprareduşi, în care în formula generală $M_xWO_{3-y+x/2}$, $y > x/2$. Autorii au constatat că mecanismul chimic al reducerii WO_3 şi AWOB diferă complet, atît în ce priveşte numărul şi felul produselor intermediare de reducere, cît şi condiţiile de formare a β-W şi α-W. Autorii atrag în mod deosebit atenţia asupra fazelor de AHWOB, care ar putea favoriza – conform presupunerii lor – formarea, în cazul dopării, a bronzurilor de potasiu-oxid de wolfram uniform repartizate, la temperaturi relativ scăzute.

KISS, B. A., BEREND-ROM, G., GYARMATHY, GY. şi FEKETE-KUTASI, Zs., Magy. Kém. Folyoirat, 93, nr. 3, mart. 1987, p. 97–106.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

α, β-Epoxisulfoxizi ca intermediari folositori în sinteze organice. IX. O nouă sinteză a alchilvinilcetonelor şi divinilcetonelor din compuşi carbonilici şi 1-clor-3-feniltiopropilfenilsulfoxid ca agent de omologare cu trei carboni. Compuşii carbonilici α,β-nesaturaţi au atras atenţia în diferite reacţii de sinteză organică. Dintre ei, alchilvinilcetonele şi divinilcetonele sînt cele mai importante în chimia formării legăturilor C–C. Recent, autorii au publicat o nouă metodă pentru omologarea unor compuşi carbonilici prin α, β-epoxisulfoxizi, după un tratament cu agenţi nucleofili. În prezentul articol este prezentată o nouă şi versatilă metodă pentru sinteza unor alchilvinilcetone şi divinilcetone din compuşi carbonilici şi 1-clor-3-feniltiopropilfenilsulfoxid ca agent de omologare cu trei carboni, prin intermediul α, β-epoxisulfoxizilor. Pentru sinteza alchilvinilcetonelor, din 1-clor-3-feniltiopropilfenilsulfoxid şi un compus carbonilic s-a obţinut α, β-sulfoxidul, care, tratat cu benzenselenolat de sodiu, trece în compus β-feniltiocarbonilic. Grupa feniltio este apoi oxidată (cu acid *m*-clorperbenzoic) la grupa sulfinil, după care, prin tratare cu o bază, se obţine alchilvinilcetona. Randamentele au fost bune pentru toate etapele reacţiei. Ca agenţi de omologare cu trei carboni s-au ales trei specii de 1-clorpropilfenilsulfoxizi 3-substituiţi. De asemenea s-a lucrat cu diverse aldehide şi cetone. Prin tratarea α, β-epoxisulfoxizilor cu benzentiolat de sodiu rezultă α, β'-bis(feniltio)cetone, care, prin eliminarea celor două grupe feniltio, dă divinilcetone. Şi în acest caz, randamentele au fost bune pentru toate etapele reacţiei.

SATOH, T., KUMAGAWA, T., SUGIMOTO, A. şi YAMAKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 1, ian. 1987, p. 301–310.

E.B.

Alchilarea, indusă de lumină vizibilă şi de radiaţii, a inelului piridinic cu acid alcanoic. Alchilarea eficientă în prezenţă de sulfat de fier (III). Se descrie alchilarea inelului piridinic de către radicali alchil formaţi din acizi alcanoici prin iradiere cu lumină vizibilă (sau solară), sub cataliză cu sulfat de fier (III), sau prin iradiere cu raze γ. S-a constatat că la iradiere cu lumină vizibilă, sulfatul de fier (III) nu numai că accelerează fotoreacţia, dar creşte de asemenea randamentul de alchilare. Iradierea cu raze γ favorizează de asemenea substituţia hidrogenului din inelul piridinic cu grupe alchil derivate prin decarboxilarea acidului alcanoic. În fotoalchilarea şi în alchilarea, indusă de radiaţii, cu acid alcanoic, radicalii alchil au rol important. Fotoreacţia catalizată de fier (III) este comparată cu fotoreacţiile catalizate de TiO_2 şi $EuCl_3$.

SUGIMORI, A. şi YAMADA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 12, dec. 1986, p. 3911—3915.

E.B.

Alchilarea 2-feniletanolului cu ajutorul sulfatului de dimetil în condiţiile catalizei cu transfer de fază. S-a cercetat reacţia de alchilare a 2-feniletanolului cu ajutorul sulfatului de dimetil într-un sistem de două faze lichid-lichid, folosind catalizatori cu transfer de fază (15 tipuri de catalizatori industriali). S-a stabilit că alchilarea pînă la etoximetilbenzen decurge în mod optim la temperatura de 40°C folosind drept catalizatori săruri cuaternare de amoniu şi fosfoniu.

SMRZ, R., ZELENKA, A. şi ZOULA V., Chem. Prům., **37/62**, nr. 1, ian. 1987, p. 18—21.

G.G.

Hidrodezazotarea indolului în prezenţa catalizatorului Fe/azbest. S-a studiat hidrodezazotarea indolului pe catalizatori de azbest, sub presiune de hidrogen. Hidrodezazotarea se desfăşoară pe două căi competitive, ale căror etape principale au fost determinate. Produsele de reacţie sînt etilciclohexanul şi metilciclohexanul. Creşterea temperaturii şi a presiunii şi prereducerea catalizatorilor favorizează reacţia. Prezenţa particulelor de Fe pe suprafaţa fibrelor, formate din materialul folosit, are efect în scindarea iniţială a legăturii C—N şi în reacţia de hidrogenare.

ZALMA, R. şi colab., Can. J. Chem., **65**, nr. 3, mart. 1987, p. 523—527.

T.S.

Sinteza brasinosteroizilor. Începînd cu descoperirea brasinolidei, primul membru al unei noi clase de regulatori de creştere a plantelor steroidici, sinteza unor asemenea compuşi a reprezentat un domeniu de activitate intensivă. Sinteza brasinolidei necesită, pornind de la precursori steroidici corespunzători, introducerea caracteristicilor structurale în sistemul ciclic A/B şi construirea stereospecifică a catenei laterale dihidroxilate. În articol sînt trecute în revistă funcţionalizarea ciclului A/B, cît şi construirea catenei laterale şi anume, sinteza pornind din 22-aldehide, sinteza din Δ^{22}-steroli şi sinteza din derivaţi pregnanici. În continuare se discută pe scurt sinteza altor brasinosteroizi naturali şi a unor compuşi cu structura analogă, în cadrul acestora din urmă deosebindu-se brasinosteroizi cu catena laterală modificată, brasinosteroizi cu ciclul A/B modificat, cît şi aza- şi tioanalogi. Aceste sinteze sînt rezumate şi sub formă de tabel, indicîndu-se compusul iniţial, produsul final, numărul treptelor de reacţie, randamentele şi referinţele bibliografice.

ADAM, G., MARQUARDT, V., Z. Chem., **27**, nr. 2, febr. 1987, p. 41—49.

A.W.

Studiul descompunerii fotochimice a cîtorva erbicide de tip carbamidic. Autorii au studiat procesele de descompunere fotochimică a monolinuronului şi a linuronului în soluţii $3 \cdot 10^{-2}$ M în metanol anhidru şi în metanol cu conţinut de apă. Probele luate periodic au fost analizate prin cromatografie în strat subţire şi prin spectrofotometrie în UV, determinîndu-se asemenea *p*H-ul soluţiilor şi concentraţia lor în ioni de clorură. Componentele soluţiilor iradiate au fost separate prin cromatografie pe coloană, fracţiunile reprezentative fiind identificate prin metoda MS, respectiv IR. Autorii au constatat că monolinuronul se descompune în metanol, în condiţiile date, în decurs de cinci ore, rezultînd în cea mai mare parte 3-fenil-1-metil-carbamidă. În amestecul de metanol-apă (6 : 4, în volume) descompunerea decurge în mod similar, dar mai încet, cu o viteză de aproximativ două ori mai mică. Linuronul este mai stabil din punct de vedere fotochimic decît monolinuronul. În metanol, produsul principal, relativ stabil, al descompunerii în trepte este de asemenea 3-fenil-1-metil-carbamida. Creşterea conţinutului de apă încetineşte, de asemenea, considerabil descompunerea fotochimică şi frînează în mod evident procesele de dehalogenare. În prezenţa unei cantităţi suficiente de apă, produsul de descompunere principal este 3-(3,4-diclorfenil)-1-metil-carbamida. În toate procesele de descompunere se mai formează, în cantităţi mai mici, derivaţi carbamidici şi anilinici mai simpli. Merită subliniat fenomenul de acidulare accentuată (o scădere a *p*H-ului cu 4-5 unităţi). Soluţiile iradiate, care nu mai conţin substanţa activă iniţială, continuă să manifeste o activitate biologică.

WELTHER-SÁNDOR, M., RATKOVICS-SCHÜZ, R., PAPP, S. şi LEHOCZKI, E. Magy. Kém. Folyoirat, **93**, nr. 3, mart. 1987, p. 129—132.

A.W.

O sinteză simplă a două componenţe izomere ale feromonului păduchelui de San Jose. Sintezele prezentate oferă o metodă simplă de preparare a unor cantităţi relativ mari din componenţele 1 şi 2 ale feromonului sexual al păduchelui San Jose, într-o puritate chimică şi stereo-izomerică avansată, din monoterpinoide naturale, ieftine. Metoda constînd dintr-o clorurare urmată de reducere poate fi aplicată şi în cazul altor monoterpinoide, pentru izomerizarea regioselectivă a dublei legături.

NOVÁK, L., POPPE, L., SZÁNTAY. CS. şi SZABO, E., Magy. Kém. Folyoirat, **93**, nr. 3, mart. 1987, p. 133—136.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Viteza de coborîre a flocoanelor şi forma particulelor. I. Viteza de coborîre a unor particule nesferice este determinată între altele de forma acestora. Deşi pentru determinarea formei unor particule există diferite metode, acestea necesită de obicei un mare consum de timp sau sînt legate de un mare necesar de aparate. În articol este prezentată o metodă relativ simplă pentru determinarea formei unor particule, care este construită pe baza unor coeficienţi de rezistenţă, determinaţi. Se porneşte de la premiza că două particule de formă diferită, dar de aceeaşi mărime şi densitate, care coboară staţionar (fără rotaţie propie) într-un lichid newtonian, prezintă acelaşi indice Ar (Archimede), dar diferit indice Lj (Laščenko). Forma particulelor influenţează în mod decisiv coeficientul de rezistenţă şi acesta, viteza de coborîre, care este conţinută în indicele Lj. Din experimentări într-un tub vertical se obţin: mărimea particulelor, viteza de coborîre şi, în cazul special al flocoanelor, diferenţa dintre densitatea flocoanelor. Cu aceste date obţinute experimental se calculează indicii Ar şi Lj. Cu valorile pentru aceşti indici se poate calcula apoi factorul de formă.

HEROLD, M. şi MÜLLER, H.-W., Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 4, apr. 1987, p. 160—162.

E.B.

Model pentru calcularea energiei la modificări de temperatură, presiune şi masă pentru amestecuri multicomponente reale. Strădania pentru dezvoltarea procedeelor este strîns legată de lupta împotriva ireversibilităţilor. Acesta a condus pe termotehnicieni, ingineri chimişti şi economişti să includă metode termodinamice dirijate pentru cuantificarea, localizarea şi evaluarea ireversibilităţilor în dezvoltarea diferitor procedee. Cauzele pentru includerea nesatisfăcătoare a cercetărilor exergetice în dezvoltarea procedeelor din industria transformatoare de produse sînt legate pe de o parte de lipsa unor metode de calcul, respectiv de cheltuiala excesivă pentru stabilirea valorilor de exergie, iar pe de altă parte, de problemele ivite la intrepretarea rezultatelor obţinute la cercetările exergetice, care contribuie ca la dezvoltarea procedeelor să se ţină seamă numai de indicaţiile calitative ale legii a doua a termodinamicii. Pe baza unor relaţii termodinamice generale, autorii au stabilit un model nou, care permite calcularea exergiilor pentru amestecuri multicomponente reale, la modificări de presiune, temperatură şi masă în stare lichidă, parţial vaporizată şi de vapori. Exergiile amestecurilor au fost cal-

culate cu ajutorul exergiilor molare parţiale ale componentelor. Pe baza modelului exergetic a fost stabilit apoi programul „EXERG" în limbajul FORTRAN pentru un computer ES 1040. Acest program permite calcularea exergiilor unor amestecuri multicomponente reale cu maximum 20 componente, în stare lichidă, parţial vaporizată şi de vapori, la modificări de temperatură, presiune şi masă. Pentru ilustrarea valabilităţii programului, pentru un amestec format din 25% mol. acetonă, 50% mol. etanol şi 25% mol. apă, au fost calculate valorile de exergie pentru domeniul de stare lichidă, parţial vaporizată şi de vapori şi reprezentate ca diagramă $e-T$ şi diagramă $e-T_u$ s (e reprezinta exergia molară; T — temperatura; s — entropia molară).

ECKERT, G. şi FTATZER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 3, apr. 1987, p. 146—149.

E.B.

Modele pentru calcularea vitezei scurgerilor din aparate şi conducte sub presiune din instalaţii chimice. Pentru calcularea vitezei scurgerilor din aparate şi conducte sub presiune din instalaţii chimice există numai puţine modele; ele sînt semiempirice şi potrivite, de cele mai multe ori, pentru fisuri ideale. Ca atare, nu pot fi aplicate cu certitudine la scurgerile unor sisteme chimice, de substanţe, în mai multe faze. prin fisuri reale. În articol se discută mărimea şi poziţia spărturilor posibile cît şi modelele de calculare, existente în literatură, pentru viteze de scurgeri, rezultă că spărturile aşteptate sînt numai mici fante în pereţii aparatelor şi conductelor. Poziţia spargerilor în interiorul unei instalaţii chimice determină hotărîtor desfăşurarea în timp a procesului de scurgere şi starea de agregare a fluidului scurs prin peretele aparatului sau conductei. La o diferenţă suficient de mare de presiune între recipient şi vecinătate, atît la un flux monofazic de gaz sau vapori, cît şi la un flux bifazic, viteza maximă a scurgerilor este limitată de densitatea critică a fluxului. Din dimensiunile tipice spărturii şi formele spărturii, cît şi din cazurile posibile de scurgeri, dependente de poziţia spărturii, la care pot apare fluxuri bifazice cu diferite compoziţii, se pot trage condiţiile pentru modelul de calculare a vitezei de scurgere. Se discută transmisibilitatea principială a unor modele semiempirice, potrivite pe testări cu apă/vapori de apă pentru densitatea critică a fluxului de masă, la condiţiile tranziente la testări de echilibrare a presiunii cu agenţi frigorifici şi scurgeri idealizate pe partea de spaţiu cu vapori de apă. Rezultatele obţinute în acest caz special au fost satisfăcătoare.

FRIEDEL, L. şi WESTPHAL, F., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 4, apr. 1987, p. 303—313.

E.B.

Combustia materialelor volatile în paturi fluidizate. S-au studiat timpii necesari pentru arderea materialelor volatile din particulele de cărbune în paturi fluidizate, pentru diferite mărimi de particule, viteze de gaz superficiale, conţinuturi de materiale volatile şi masa de şarjă. Rezultatele arată că materialul volatil necesită aproximativ 3—12 s pentru ardere, în cazul particulelor cu mărimea de 1,53—3,06 mm şi viteze de fluidizare cuprinse între 0,38 şi 0,58 m/s. Viteza radială a volatilelor care ies din fiecare particulă a fost găsită ca fiind apropiată de viteza minimă de fluidizare la temperatura dată viteza radială crescînd cu mărimea particulelor. Prezenţa volatilelor în particulele de cărbune măreşte viteza de combustie a particulelor care rămîn după plecarea volatilelor.

ATIMTAY, A. T., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 3, mart. 1987, p. 452—456.

A.W.

Perspective privind proiectarea automatizată a instalaţiilor chimice. Se analizează posibilităţile de utilizare a calculatoarelor în vederea creării condiţiilor necesare pentru proiectarea automatizată a instalaţiilor din industria chimică. Se prezintă nivelul actual mondial al utilizării calculatoarelor în domeniul proiectării chimice şi sistemele de calcul aplicate, precum şi premisele necesare pentru trecerea proiectării pe calculatoare.

VERMOUZEK, C., BURIANEC, Z. şi HORAK, J., Chem. Prům 37/62, nr. 1, ian. 1987, p. 40—42.

G.G.

Procedee fotofizice de măsurare pentru cercetarea reactoarelor gaz/lichid. Fotofizica este ştiinţa care se ocupă cu fenomenele fizice care au loc în prezenţa luminii. Procedeele fotofizice de măsurare au o mare capacitate de rezoluţie şi o deosebită sensibilitate. Aceste avantaje sînt accentuate prin prezenţa de lasere. În ultimii ani a fost dezvoltată o serie întreagă de noi procedee fotofizice de măsurare, aplicabile în chimie, fizică şi biologie. În articol se face o prezentare a principiilor fundamentale ale fotofizicii şi a procedeelor fotofizice de măsurare (spectroscopia de absorbţie moleculară, fluorescenţă, fosforescenţă, tranziţii fără radiaţii, *p*K-ul unor stări excitate, influenţa unor inhibitori asupra fluorescenţei, polarizarea fluorescenţei, respectiv a fosforescenţei). Sînt indicate diferite aparaturi şi preţul acestora, ca de exemplu spectrofluorimetrul clasic şi spectrofluorimetrul cu excitare pulsată şi rezoluţie în spaţiu. Alte procedee fotofizice şi fotochimice de măsurare se bazează pe excitare periodică (măsurarea deplasării fazelor cu laser), „photobleaching" (laser + microscop), corelaţie cu fluorescenţă (laser + microscop + corelator + prelucrarea semnalului) fotocromie (absorbţie rezolvată în spaţiu), fluorescenţă la absorbţia mai multor fotoni (laser pulsat), chimiluminescenţă. Aceste metode de măsurare permit determinarea, fără contact şi inerţie, în volume foarte mici, a unor caracteristici ca: temperatură, vîscozitate, concentraţii, valori de *p*H, orientări de molecule etc. Se discută apoi care sînt posibilităţile de aplicare a procedeelor fotofizice de măsurare la cercetarea reactoarelor gaz/lichid. Cele mai promiţătoare studii par să se refere la efectele termice la absorbţia cu reacţie chimică, studiile referitoare la efectele interfaciale şi cercetarea sistemelor complexe de reacţie. Tehnicile fotofizice de măsurare pot fi aplicate şi la reactoare industriale. Sînt menţionate cîteva aplicaţii posibile sau de acum aplicate: fluorimetria in-situ, optozi, chimiluminescenţă.

WILD, G., ANDRÉ, J.-C. şi MIDOUX, N., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 4, apr. 1987, p. 281—291.

E.B.

Construcţia afectează controlul coloanelor. În elaborarea strategiilor de control la coloanele de distilare şi absorbere, în general nu se acordă atenţie parametrilor de construcţie şi tipului constructiv de talere ale coloanei. Experienţa industrială arată că aceasta poate determina greutăţi în exploatare. În cazul modificării curgerii vaporilor, răspunsul concentraţiei va fi invers atunci cînd se utilizează talere cu deversor decît la talere fără deversor. Se analizează, pe baza măsurătorilor şi a simulării pe calculator, răspunsul diferitelor tipuri de talere la perturbaţia de curgere a lichidului sau vaporilor.

MIZSEY, P., şi colab., Hydroc. Process., 66, nr. 2, febr. 1987, p. 53—56.

T.S.

Cuplarea, economică din punct de vedere energetic, a distilării cu cristalizarea fracţionată. O metodă eficientă pentru separarea unor amestecuri binare de substanţe care manifestă comportare azeotropă sau eutectică este cuplarea tehnologică a distilării cu cristalizarea fracţionată. Funcţie de succesiunea celor două procedee de separare, numărul de echipamente folosite şi locul de scoatere a produselor finale, există o multitudine de variante de cuplare. Se arată ce influenţe au compoziţia fluxurilor de substanţe, cuplate, raportul de recirculare în coloana de distilare şi concentraţia la intrare pentru diferitele variante de cuplare. Evaluarea cheltuielilor de separare se face în lumina necesarului de suport de energie şi este completată cu evaluarea costurilor de investiţii. Determinant pentru separare sînt: lăţimea domeniului de faze mixte, poziţia punctului azeotrop, respectiv eutectict, dependenţa de temperatură a echilibrului de faze şi necesarul de energie pentru transformarea de faze. Discuţiile au fost duse şi pe baza unor exemple ilustrative: amestecul apă — acid propionic şi amestecul benzen — ciclohexan.

BRENDLER, L., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 2, febr. 1987, p. 55—59.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Progrese în domeniul electrolizei clorurilor alcaline. La cele trei procedee convenţionale pentru electroliza clorurilor alcaline — procedeul cu amalgam, procedeul cu diafragmă şi procedeul cu membrană — noi dezvoltări sînt observate astăzi practic numai la procedeul cu membrană, la celelalte două procedee, progresele privind calitatea şi cantitatea produselor fiind cu totul neînsemnate. În special în ultimii patru ani, mărirea capacităţilor şi numărul instalaţiilor de electroliză cu celule cu membrană au crescut vertiginos, creştere prevăzută şi pînă în 1988. În articol sînt descrise componentele celulelor electrolitice — membrane schimbătoare de ioni, anozi şi catozi — cît şi celulele electrolitice industriale. După discutarea electroliţilor şi produselor de electroliză — solă, leşie, clor şi hidrogen — sînt prezentate datele electrochimice: densitatea de curent, tensiunea de curent, randamentul de curent şi consumul de energie optime. În continuare sînt discutate diverse aspecte economice: costuri de energie, costuri de investiţie şi costuri pentru construcţia instalaţiilor. În final sînt discutate noile dezvoltări, în special în domeniul catozilor consumatori de oxigen, din celulele cu membrană.

BERGNER, D., HARTMANN, M. şi STAAB, R., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 4, apr. 1987, p. 271—280.

E.B.

Analiza economică preliminară a procedeelor de valorificare a fosfogipsului. Pe baza datelor din literatura de specialitate, recentă, a fost efectuată o analiză economică preliminară, comparativă, privind procedeele actuale de valorificare a fosfogipsului, rezultat ca subprodus din industria îngrăşămintelor fosfatice. Din compararea unui număr de şase procedee industriale a rezultat că procedeul de valorificare optim din punct de vedere economic îl constituie obţinerea — $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, utilizat în construcţii pentru tencuieli.

SOWINSKI, A., KUBERSKO, J. şi KUBIAK, E., Przem. Chem., 65, nr. 12, dec. 1986, p. 645—658.

G.G.

Analiza calităţii acidului fosforic în producţia de îngrăşăminte complexe NPK—NF. În producţia de îngrăşăminte complexe de tipul NPK—NF, puritatea acidului fosforic de extracţie se reflectă în mod esenţial asupra caracteristicilor produsului finit. Acidul fosforic de extracţie conţine uzual următoarele impurităţi: Fe, Al, Mg, Ca, Si, Mn, Cu, Zn, Pb, As ş.a. Au fost efectuate o serie de determinări experimentale pe baza cărora s-au dedus relaţiile matematice şi s-au trasat graficele care exprimă variaţăa caracteristicilor produsului finit în funcţie de conţinutul de impurităţi din acidul fosforic de extracţie.

WARADZIN, W., KRAJMER, J. şi PAPP, J., Chem. Prům., 37/62, nr. 1, ian. 1987, p. 13—18.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Condiţii pentru producţia de fenilhidrazină din anilină şi cloramină. În articol se discută un procedeu alternativ pentru producţia de fenilhidrazină, care are loc după următoarea schemă de reacţie: $C_6H_5NH_2 + NH_2Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5NHNH_2 + NaCl + H_2O$. În practică, sinteza se desfăşoară în două etape, prima reprezentînd obţinerea cloraminei, nestabile, după reacţia: $NaOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + NaOH$. Condiţiile optime de sinteză sînt caracterizate de următorii parametri. Sinteza de cloramină: temperatură —5 pînă la 0°C, durată de reacţie 7 s; sinteza de fenilhidrazină: temperatură 90°C, durată de reacţie 1 h; concentraţia apei amoniacale 9 mol/dm³, concentraţia soluţiei de NaOCl 2,2 mol/dm³; raportul molar NH_3:NaOCl = 4:1, raportul molar $C_6H_5NH_2$:NaOCl = 8:1; concentraţia NaOH în stratul apos 2g/dm³; conţinutul de clorat în soluţia de NaOCl pînă la 5 g/dm³; gelatină drept coloid de protecţie în concentraţie de 0,09% masă, în raport cu masa de reacţie. Sinteza a fost efectuată atît periodic, cît şi continuu, într-o cascadă de reactoare. Au fost cercetate echilibrele de faze, ale căror cunoaştere a fost necesară pentru separarea optimă a produselor de reacţie. Se discută alegerea reactorului cel mai adecvat pentru obţinerea cloraminei şi stabilitatea fenilhidrazinei în diferite condiţii.

KACZOROWSKI, K., KOPERSKA, M., KWIATKOWSKI, M. şi WYRZYKOWSKA, U., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 4, apr. 1987, p. 172—175.

E.B.

Procedee de intensificare a pirolizei difluorclormetanului pînă la tetrafluoretilenă. Se prezintă trei procedee de piroliză a difluorclormetanului aplicate în prezent la scară industrială pentru producerea tetrafluoretilenei. Au fost deduse ecuaţiile modelului matematic al pirolizei freonului şi s-a efectuat simularea cifrică a acestui proces. S-a stabilit că adăugarea vaporilor de apă în amestecul de reacţie duce la creşterea selectivităţii procesului. Se recomandă utilizarea pentru procesul de sinteză a unui reactor cu fascicul de ţevi mărindu-se în modul acesta gradul de transformare şi selectivitate a procesului.

GAWDZIK, A., TABIS, B., TAL-FIGIEL, B. şi FIGEL, W., Przem. Chem, 65, nr. 12, dec. 1986, p. 648—650.

G.G.

Metanolul ca substrat pentru procese biotehnice. Metanolul este una din materiile prime cele mai atrăgătoare pentru industria chimică. Fiind complet miscibil cu apa, metanolul se depozitează, se transportă şi se manipulează uşor; o mare varietate de microorganisme sînt capabile să crească pe metanol, ca sursă singură sau majoră de carbon şi energie, într-un mediu sintetic ieftin; metanolul a devenit interesant şi pentru sinteza proteinelor monocelulare (SCP) şi a unor produse de valoare comercială. În multe ţări, microorganismele care asimilează metanol sînt în curs de studiu şi se explorează utilitatea lor potenţială în procese biotehnologice. În prezent, procedeele industriale implicînd metilotrofele sînt limitate la producţia de SCP şi de coenzimă O. Autorul prezentului articol demonstrează că metilotrofele sînt indicate pentru sinteza de aminoacizi, de acid poli-ß-hidroxibutiric, de enzime şi de vitamine, pe de o parte; pe de altă parte, noi sîntem departe de a cunoaşte toate utilizările posibile. Articolul conturează problemele fundamentale atît ale producţiei de SCP, cît şi de alte produse pe bază de metanol, considerînd că toate (sau multe) microorganisme sînt capabile de a forma produse, care le oferă şansele de supravieţuire („overflow production"). Sînt de asemenea schiţate proiectele de îmbunătăţire a proceselor existente şi de elaborare a unor noi produse prin intermediul organismelor deja cunoscute şi al unor specii noi.

BABEL, W., Z. Chem., 27, nr. 2, febr. 1987, p. 49—56.

A.W.

PETROL. PETROCHIMIE

Probleme tehnico-economice la dirijarea optimă şi reglarea optimă de distilări ale ţiţeiului. Independent de dinamica preţului pentru ţiţei, de deosebită importanţă este prelucrarea acestuia cu valorificare maximă la costuri cît mai mici de energie. Acest aspect este valabil în special pentru prelucrarea primară a ţiţeiului. În articol este prezentat sistemul de dirijare pentru blocul atmosferic, ca parte componentă a unui sistem vast de dirijare a unei instalaţii de distilarea ţiţeiului, şi discutat din punct de vedere tehnic şi economic. Accentul este pus pe experienţele dobîndite la VEB PCK Schwedt (R.D.G.). Sistemul complet de dirijare este un proiect de licenţă, realizat şi intrat în funcţiune la rafinăria Theiss, Leninvaros (R. P. Ungară). În sensul definiţiei lui Mesarovic, sistemul de dirijare este structurat ca sistem de mai multe straturi: un strat de optimizare, un strat de stabilizare şi un strat de adaptare. Stratul de optimizare şi stratul de stabilizare sînt caracterizate prin existenţa unor modele de proces. Stratul de adaptare foloseşte pentru identificarea şi reglarea parametrilor modelului static al stratului de optimizare şi ai modelului dinamic al stratului de stabilizare. La descrierea diferitelor probleme referitoare la dirijare, s-a pus accent pe problema reglării calităţii produselor fără folosirea unor aparate pentru analiza procesului şi pe rezolvarea acestei probleme cu ajutorul unui regulator de mai multe variabile.

DRÖSSIGER, H.-G., SCHULTZ, W., SPIETSCHKA, B. şi WERNER, B., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 4, apr. 1987, p. 149—152.

E.B.

Oxidarea bitumurilor. Bitumurile suferă reacţii radicalice la oxidarea cu oxigenul din aer. În etapa de iniţiere, radicalii se formează din hidrocarburi promotate de radiaţie ultravioletă. Produsele primare sînt hidroperoxizi, iar produsele finale sînt asfaltene. Produsele intermediare sînt bogate în oxigen şi au caracter acid, iar produsele finale sînt sărace în oxigen şi au caracter neutru. Produsele finale nu pot fi separate prin extracţie cu apă.

NEUMANN, H. J., Erdöl Erdgas Kohle, 103, nr. 3, mart. 1987, p. 131—133.
T.8.

Tehnologie de producere a stirenului. Instalaţiile moderne de obţinere a stirenului au consumurile de utilităţi substanţial reduse în comparaţie cu instalaţiile vechi, iar cantităţile de produse secundare ce se formează sînt mult mai mici. În tendinţa de perfecţionare în continuare a procesului, s-au făcut studii pe o instalaţie experimentală cu o capacitate de 5 000 t/an, în care reacţia are loc în trei trepte, în prezenţa a două tipuri diferite de catalizatori de dehidrogenare. Se prezintă rezultatele obţinute la operarea instalaţiei în diverse condiţii, pe baza acestora apreciindu-se o reducere a consumului de abur supraîncălzit şi de combustibil cu 25%. S-au obţinut valori ale conversiei pe o trecere de peste 90%, la selectivităţi de circa 93%.

WARD, D. J. şi colab. Hydroc. Process., 66, nr. 3, mart. 1986, p. 47—48.
T.S.

PROTECŢIA MUNCII

Tehnica securităţii la mînuirea hidrogenului. Hidrogenul nu este numai o importantă materie primă pentru industria chimică, ci are multiple aplicaţii în industria farmaceutică, industria alimentară, industria electrotehnică şi electronică, producţia sticlei şi în multe alte domenii. Deşi cea mai mare parte din hidrogen este consumată la locul obţinerii lui, o parte trebuie transportată la consumator, în tuburi sau recipiente, în stare gazoasă sau lichidă. În articol se discută mînuirea hidrogenului ca produs industrial, sub formă de gaz sau lichefiat, după care sînt analizate posibilele riscuri de securitate. Se deosebesc trei tipuri fundamentale de cauze de avarii: incendiu, deflagraţie, detonaţie; defectarea unor elemente de construcţie; acţiunea directă a hidrogenului asupra oamenilor Cauzele pentru perturbări, sînt, în principiu: existenţa unor amestecuri explozibile; dimensionarea părţilor de construcţie; tehnica funcţionării instalaţiei, cu deservirea şi controlul ei. Conceptul de securitate trebuie să facă deosebire între: măsuri primare de securitate, care au drept scop excluderea cauzelor propriu-zise de avarii; măsuri secundare de securitate, care urmăresc evitarea factorilor care ar putea produce avarii; măsuri terţiare de securitate, care, în cazul împotmolirii măsurilor primare şi secundare de securitate, caută să menţină la un nivel cît mai scăzut urmările avariilor. Sînt indicate prescripţiile valabile în R.F.G. pentru instalaţii staţionare şi mobile de hidrogen. O comparaţie arată că hidrogenul, folosit de decenii în industrii, nu prezintă un potenţial de pericol mai mare decît alte gaze inflamabile (metan, propan, benzină).

BAUMGÄRTNER, K. şi EWALD, R., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 4, 1987, p. 296—302.
E.B.

DIVERSE

De la prelucrarea datelor la prelucrarea cunoştinţelor ? Calea de la prelucrarea datelor la prelucrarea cunoştinţelor o formează cercetarea inteligenţei artificiale (IA). Deşi în ultimii ani s-au înregistrat progrese uimitoare, dezvoltarea acestui domeniu este încă la început. La cercetarea inteligenţei artificiale, care trebuie considerată un domeniu de cercetare interdisciplinară (cu participarea psihologiei cognitive, filozofiei — în special a teoriei cunoaşterii —, logicei matematice, lingvisticii computerilor, tehnicii de măsurare şi reglare, informaticii), trebuie să se deosebească: cercetările privitoare la aşanumitele elemente de bază, necesare la structurarea sistemelor IA; cercetările privitoare la domeniile de aplicare, dezvoltare de sisteme care lucrează cu metode IA. Ca elemente de bază, trebuie menţionate: prezentarea cunoştinţelor, procedeele de inferenţă, euristicile limbajele IA. Domenii deosebit de importante ale aplicării cercetării IA sînt: prelucrarea limbajelor, prelucrarea imaginii, introducerea roboţilor şi sistemele de experţi. Sînt discutate o serie de probleme critice, încă deschise.

HENRICHS, N., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 4, apr. 1987, p. 292—295.
E.B.

Metode pentru gruparea (clustering) ierarhică. Metodele de recunoaştere a structurii (Pattern Recognition) sînt un instrument foarte eficace pentru aranjamentul şi evaluarea relaţiilor interne ale unor subiecte necunoscute de studiu în grupe de subiecte care fac parte din aceeaşi categorie, precum şi pentru a decide dacă un subiect a priori necunoscut face parte din grupe a priori cunoscute. Astfel, aceste metode servesc pentru soluţionarea multor probleme de chimie. După publicarea unor contribuţii privind componenţii principali (Principal Components), cartarea neliniară (Non Linear Mapping) şi gruparea neierarhică (Non-Hierarchical Clustering) cu programul CLUPOT, în prezentul articol se descrie un program BASIC complex pentru aplicarea alternativă a metodelor celor mai importante de grupare ierarhică, cum sînt metodele Single-, Complete-, Centroid-, Average- Linkage (legătură simplă, completă, centroidă, medie — ponderată şi neponderată), metoda lui Ward şi strategia flexibilă a lui Lance şi Williams, care fac posibilă alegerea distanţelor diferite (Euclid, Manhatten, Mahalanobis) şi pentru a găsi cea mai bună aproximare de metodă şi de subiect de studiu. Ca un prim exemplu, sînt comparate rezultatele unor analize de urme de impurităţi în diferite probe de pulberi de wolfram efectuate de laboratoare diferite.

HENRION, A., HENRION, R., URBAN, P. şi HENRION, G., Z. Chem. 27, nr. 2, febr. 1987, p. 56—61.
A.W.

Stadiul tehnicii înnobilării suprafeţelor cu ajutorul laserului. Deoarece un laser produce radiaţii luminoase cu o extrem de mare densitate de energie, este posibil ca, prin rasterizare, suprafaţa unui material să fie încălzită foarte rapid (10^6 K/s) şi apoi, prin autocălire, să fie răcită foarte rapid, materialul din interior rămînînd neinfluenţat. În modul acesta pot fi efectuate diferite tratamente termice ale suprafeţelor de metale. De obicei, tratamentul suprafeţelor urmăreşte o îmbunătăţire a rezistenţei la sudare. De multe ori se urmăreşte o îmbunătăţire a rezistenţei la coroziune. În principiu există două tipuri de tratarea suprafeţelor cu ajutorul laserului: încălzirea şi răcirea rapide în vederea realizării unei întăriri prin transformare, de exemplu o transformare martensitică; topirea unei suprafeţe, cu valorificarea posibilităţii unei căliri rapide din topitură. În articol este prezentată o staţie de lucru cu laser, după care se arată modul de întărire cu ajutorul laserului, precum şi retopirea cu laser. Cu ajutorul laserului se pot realiza de asemenea aliaje şi straturi amorfe la suprafaţă.

MORDIKE, B. L., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 3, mart. 1987, p. 209—212.
E.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti Calea Griviţei nr. 64—66, România

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135. Bucureşti

Index 44304

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

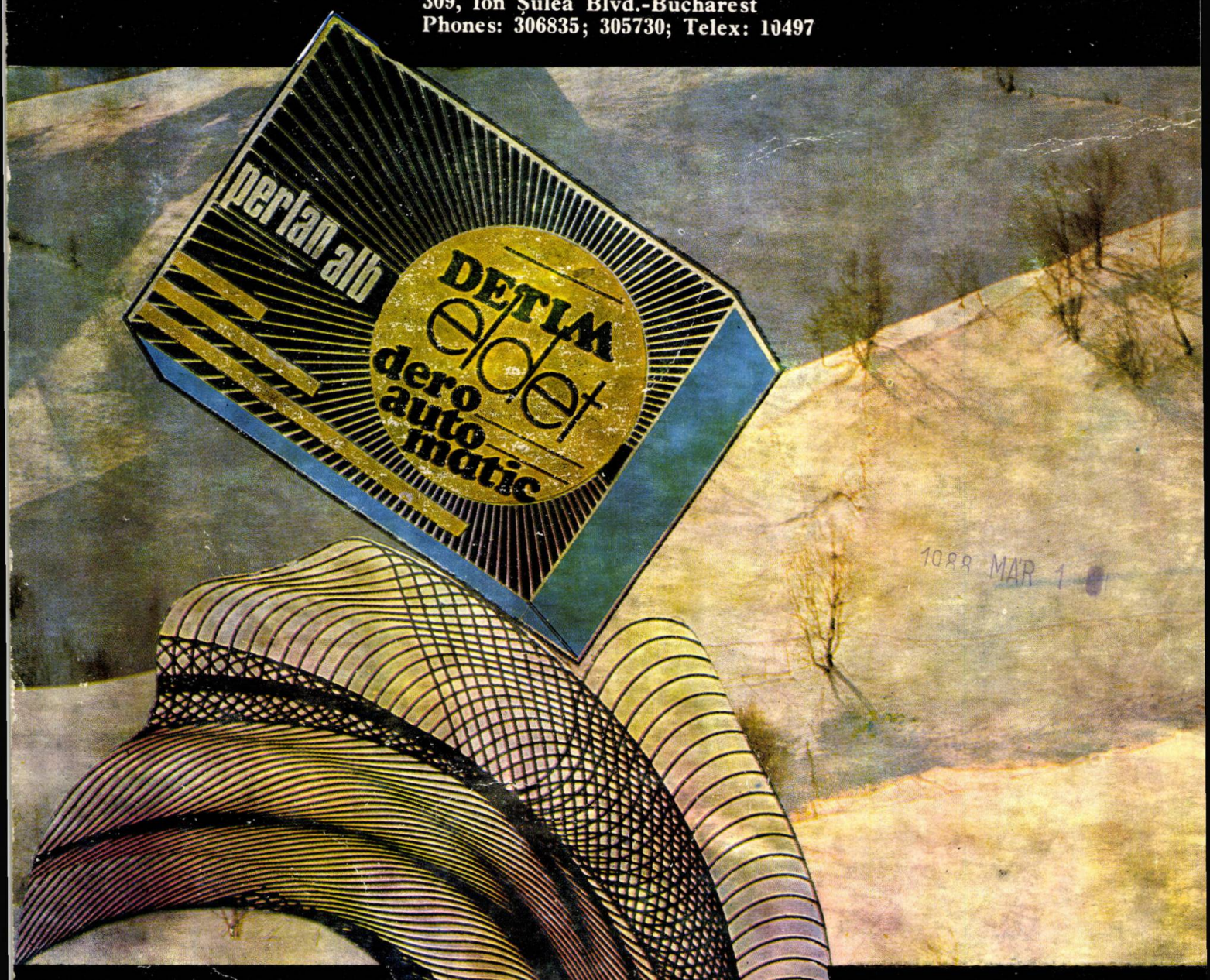
cichca
BACAU

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208

Industrial central for dyestuffs paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497



1988 MAR 1

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET
- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

E 1446

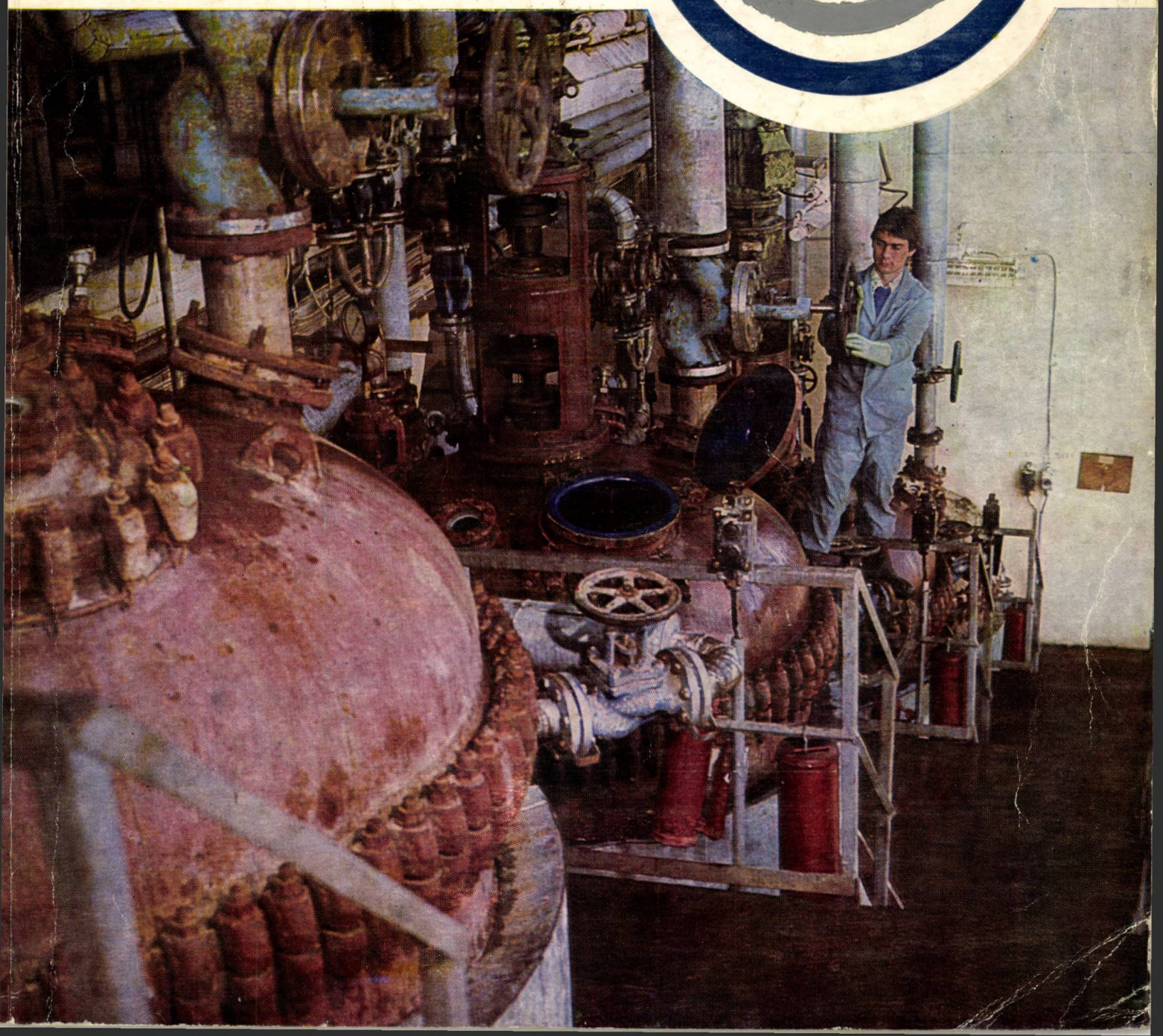
revista de chimie

1983 JAN 20
Referálva

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1987
vol. 38 pag. 761—864
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (9) 761—864 (1987)

9



romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 86405; 86496 •
Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

— Chemical fertilizers:
  - nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
  - phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
  - complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)
— Chemical inorganic and organic products
— Compressed and liquefied gas (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar)
— Polymers
— Catalysts for the chemical industry
— Salts for the treatment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS:

CHIMICA

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independenţei Spl.
Telephone: 49 50 60;
Telex: 11489 DANAZ-R
P.O. Box: 3915

DANUBIANA

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 DANEX-R
P.O. Box: 1-74

DUNĂREA

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varsovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 DUNEX-R
P.O. Box: 63124

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1987
vol. 38, pag. 761 — 864
Chem. Abs.:
RCBUAU 38(9) 761 — 864 (1987)

9

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

R. DIMITRIU, M. ALBU și F. CUIBAN
Influența hidrocarburilor aromatice asupra pirolizei etanului și propanului 765

E. POPA și O. MAIOR
Sinteza unor noi aril- și heterilpirazoline. I 771

C. CIUGUREANU, V. ȘUNEL și C. BUDEANU
Sinteze de azotiperite cu suport de 1,3,4-tiadiazoli-2,5-di-substituiți 776

D. RADU
Calculul sarcinilor atomice efective în SiO_2 783

I. JITARU, M. DINCULESCU, M. BICHER, C. GURAN și O. MICU
Săruri de crom (III) obținute prin valorificarea unor soluții reziduale din industria acidului acetic. II. Acetatul de crom (III) violet 786

I. BALASANIAN, L. LUPU, T. OLAR și L. GAVRILĂ
Sinteza schemelor tehnologice în industria acidului sulfuric folosind metodele logice de creație tehnică 791

G. MARIA
Estimarea parametrilor modelelor proceselor chimice. II. Utilizarea metodelor de gradient pentru soluționarea problemei de estimare 798

V. LAVRIC și O. MUNTEAN
Modelarea reactoarelor biologice cu tub de recirculare. Conexiuni de zone avînd o circulație definită 807

V. TAMAȘ, S. NIȚĂ, A. CHIRIȚĂ și A. VOICULESCU
Contribuții la dozarea metronidazolului în prezența sulfacetamidei sodice, prin spectrometrie de absorbție în UV 815

I. TĂNASE, M. MANDA, A. M. CÂRSTEA, I. IONECI și C. LUCA
Studiul polarografic al stabilității unor complecși ai Eu, Sm și Yb cu liganzi macrociclici polioxa în mediu apos 819

D. DRĂGAN și D. G. MANCAȘ
Insecticide organofosforice microîncapsulate. II. Variația conținutului de insecticid din suspensiile apoase de microcapsule cu Malation și Disulfoton în condiții de stocare îndelungată 826

A. PAVEL și C. DASCĂLU
Calculul termotehnologic al faclelor industriale. II 830

SCURTE COMUNICĂRI

I. POPOVICI, E. GAFIȚANU, I. MATEI, M. VOITCU, A. MIHĂESCU și M. TAȘCĂ
Caracterizarea fizico-chimică a gelului de fosfat de aluminiu. 838

P. IOAN și C. IOAN
Ecuație de aproximare rapidă a energiei de activare 840

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ și C. LUCA
Studiul preundei catalitice a hidrogenului prin voltametrie ciclică 842

Biotehnologie 854 • Brevete 770, 797, 806, 814, 818, 825, 829, 837 • Cronică 764 • Documentare 856 • Noutăți pe meridiane 844 • Recenzii 782

COPERTA: Întreprinderea „Stela" — București.

CONTENTS

R. DIMITRIU, M. ALBU, F. CUIBAN

Influence of Aromatic Hydrocarbons on Ethane and Propane Pyrolysis 765

E. POPA, O. MAIOR

Synthesis of New Aryl and Heteryl-Pyrazolines. I 771

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU

Azotyperites Synthesis on a 1,3,4-Thiadiazoles 2,5-Disubstituted Carriers 776

D. RADU

Calculation of Effective Atomic Charges in SiO_2 783

I. JITARU, M. DINCULESCU, M. BICHER, C. GURAN, O. MICU

Chromium Salts (III) Obtained by the Recovery of Wastes from the Acetic Acid Industry. II. Violet Chromium Acetate (III) 786

I. BALASANIAN, L. LUPU, T. OLAR, L. GAVRILĂ

Synthesis of Flow Diagrams in the Sulphuric Acid Industry Using the Logical Technical Methods 791

G. MARIA

Estimation of Parameters for Models of Chemical Processes. II. Application of Gradient Methods to Estimation Problems 798

V. LAVRIC, O. MUNTEAN

Modelling of Biological Reactors with Recirculation Tube. Zone Connection with Preset Circulation 807

V. TAMAŞ, S. NIŢĂ, A. CHIRIŢĂ, A. VOICULESCU

Contributions to Metronidazole Dosage in the Presence of Sodium Sulphacetamide by Absorption Spectrometry 815

I. TĂNASE, M. MANDA, A. M. CÂRSTEA, I. IONECI, C. LUCA

Polarographic Study of the Stability of Eu, Sm, and Yb Compounds with Polyoxa Macrocyclic Ligands in Aqueous Medium 819

D. DRĂGAN, D. G. MANCAŞ

Microencapsulated Organo-Phosphoric Insecticides. II. Variation of the Insecticide Content in Microcapsules Aqueous Suspensions with Malathion and Disulfoton under Longer Preservation Conditions 826

A. PAVEL, C. DASCĂLU

Thermotechnological Calculation of Industrial Flares. II 830

BRIEF REPORTS

I. POPOVICI, E. GAFIŢANU, I. MATEI, M. VOITCU, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ

Physical-Chemical Characterization of Aluminium Phosphate Gel. 838

P. IOAN, C. IOAN

Fast Approximation Equation of Activation Energy 840

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ, C. LUCA

Catalytic Prewave Study of Hydrogen by Cyclic Voltametry 842

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: The Enterprise „Stela" — Bucharest.

СОДЕРЖАНИЕ

Р. ДИМИТРИУ, М. АЛЬБУ, Ф. КУЙБАН

Влияние ароматических углеводородов на пиролиз этана и пропана 765

Е. ПОПА, О. МАЙОР

Синтез некоторых новых арил и гетерил-пиразолинов. I 771

К. ЧУГУРЯНУ, В. СУНЕЛЬ, К. БУДЯНУ

Синтез азотиперитов с носителем из 2,5-двухзамещенных 1,3,4-тиадиазолов 776

Д. РАДУ

Вычисление эффективных атомных зарядов в SiO_2 783

И. ЖИТАРУ, М. ДИНКУЛЕСКУ, М. БИКЕР, К. ГУРАН, О. МИКУ

Соли хрома (III), получаемые утилизацией некоторых остаточных растворов производства уксусной кислоты. II. Фиолетовый уксуснокислый хром (III) 786

И. БАЛАСАНЬЯН, Л. ЛУПУ, Т. ОЛАР, Л. ГАВРИЛЭ

Синтез технологических схем в промышленности серной кислоты используя логические методы технического творчества 791

Г. МАРИЯ

Оценка параметров моделей химических процессов. II. Использование методов градиента для решения проблемы оценки 798

В. ЛАВРИК, О. МУНТЯН

Моделирование биологических реакторов с трубкой для рециркуляции. Взаимосвязь зон с зада н ной циркуляцией 807

В. ТАМАШЬ, С. НИЦЭ, А. КИРИЦЭ, А. ВОЙКУЛЕСКУ

Вклад в дозировку метронидазола и натриевого сульфацетамида в совместном присутствии, УФ спектрометрией абсорбции 815

И. ТЭНАСЕ, М. МАНДА, А. М. КЫРСТЯ, И. ИОНЕЧ, К. ЛУКА

Полярографическое изучение стабильности некоторых комплексов Eu, Sm, Si и Yb с макроциклическими лигандами полиокса в водной среде 819

Д. ДРЭГАН, Д. Г. МАНКАШЬ

Органо-фосфорные микроинкапсулированные инсектициды. II. Вариация содержания инсектицида в водных суспензиях микрокапсулей с малатионом и дисульфотоном в условиях продолжителного хранения 826

А. ПАВЕЛ, К. ДАСКЭЛУ

Термотехнологический расчет промышленных факелов. II 830

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ПОПОВИЧ, Е. ГАФИЦАНУ, И. МАТЕЙ, М. ВОЙКУ, А. МИХЭЕСКУ, М. ТАШКЭ

Физико-химическая характеристика геля фосфата алюминия. 838

П. ИОАН, К. ИОАН

Уравнение для быстрой оценки энергии активации 840

Е. ДИАКУ, Ф. Г. БЭНИКЭ, К. ЛУКА

Изучение каталитической предволны водорода с помощью циклической вольтаметрии 842

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Предприятие „Стела" — Бухарест

INHALT

R. DIMITRIU, M. ALBU, F. CUIBAN
Einfluss der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Pyrolyse des Ethans und des Propans 765

E. POPA, O. MAIOR
Synthesen von neuen Aryl- und Heteryl-pyrazolinen. I 771

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU
Synthesen von Azotyperiten mit einem Träger von 2,5-disubstituierten 1,3,4-Thyadiazolen 776

D. RADU
Rechnung der effektiven Atomladungen im SiO_2 783

I. JITARU, M. DINCULESCU, M. BICHER, C. GURAN, O. MICU
Chrom (III)-Salze hergestellt durch die Verwertung der Ablösungen von der Essigsäureindustrie. II. Das violette Chrom (III)-acetat 786

I. BALASANIAN, L. LUPU, T. OLAR, L. GAVRILĂ
Synthese der verfahrenstechnischen Schemas in der Schwefelsäureindustrie unter Anwendung der logischen Methoden der technischen Auslegung 791

G. MARIA
Bewertung der Parameter der chemischen Modellprozesse. II. Amwendung der Gradientenmethate zur Lösung des Bewertungsproblems 798

V. LAVRIC, O. MUNTEAN
Modellierung der biologischen Reaktoren mit Umlaufrohr. Verbindungen von Bereichen mit deffiniertem Umlauf 807

V. TAMAŞ, S. NIŢĂ, A. CHIRILĂ, A. VOICULESCU
Beiträge zur Dosierung des Metronidasols in Anwesenheit von sodischem Sulfacetamid durch UV-Absorptionsspektrometrie 815

I. TĂNASE, M. MANDA, A. M. CÂRSTEA, I. IONECI, C. LUCA
Polarographische Untersuchung der Stabilität einiger Eu-, Sm- unt Yb — Komplexverbindungen mit makrozyklischen Polyoxa-Liganden im wässerigen Medium 819

D. DRĂGAN, D. G. MANCAŞ
Organophosphorische mikroverkapselte Schädlingsbekämpfungsmittel. II. Änderung des Insektizidgehalts aus den wässerigen Mikrokapselsuspensionen mit Malation und Disulfoton in den Bedingungen der dauerhaften Lagerung 826

A. PAVEL, C. DASCĂLU
Thermotechnologische Rechnung der industriellen Fakeln. II 830

KURZBERICHTE

I. POPOVICI, E. GAFIŢANU, I. MATEI, M. VOITCU, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ
Physikalisch-chemische Charakterisierung des Aluminiumphosphatgels. III 838

P. IOAN, C. IOAN
Gleichung für die schnelle Approximation der Aktivierungsenergie 840

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ, C. LUCA
Untersuchung der katalytischen Wasserstoffvorwelle durch zyklische Voltametrie 842

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C P. 12—202, România
Titelbild: Das Unternehmen „Stela" — Bukarest

SOMMAIRE

R. DIMITRIU, M. ALBU, F. CUIBAN
Influence des hydrocarbures aromatiques sur la pyrolyse de l'éthane et du propane 765

E. POPA, O. MAIOR
Synthèse de quelques nouveaux aryle- et hétérylepyrazolines. I 771

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU
Synthèses d'azotipérites à support de 1,3,4-tiadiazoles-2,5-disubstitués 776

D. RADU
Calcul des charges atomiques effectives en SiO_2 783

I. JITARU, M. DINCULESCU, M. BICHER, C. GURAN, O. MICU
Sels de chrome (III) obtenus par la valorisation de quelques solutions résiduelles de l'industrie de l'acide acétique. II. Acétate de chrome (III) violet 786

I. BALASANIAN, L. LUPU, T. OLAR, L. GAVRILĂ
Synthèse des schémas technologiques dans l'industrie de l'acide sulfurique en employant les méthodes logiques de création technique 791

G. MARIA
Estimation des paramètres des modèles des processus chimiques. II. Utilisation des méthodes de gradient pour la solution du problème d'estimation 798

V. LAVRIC, O. MUNTEAN
Modelage des réacteurs biologiques à tube de récirculation Connexions de zones ayant une circulation bien définie 807

V. TAMAŞ, S. NIŢĂ, A. CHIRILĂ, A. VOICULESCU
Contributios au dosage du métronidazol en présence, et de la sulfacétamide sodique par spectrométrie d'absorption en UV 815

I. TĂNASE, M. MANDA, A. M. CÂRSTEA, I. IONECI, C. LUCA
Etude polarografique de la stabilité de quelques complexes de Eu, Sm, et Yb à liants macrocycliques polyoxa en milieu aqueux 819

D. DRĂGAN, D. G. MANCAŞ
Insecticides organophosphoriques microencapsulés. II. Variation du contenu d'insecticide des suspensions aqueuses de microcapsules à malathion et disulphoton en conditions de stockage prolongé 826

A. PAVEL, C. DASCĂLU
Calcul thermotechnologique des feux industriels. II 830

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. POPOVICI, E. GAFIŢANU, I. MATEI, M. VOITCU, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ
Caractérisation physico-chimique du gel du phosphate d'aluminium. 838

P. IOAN, C. IOAN
Equation d'approximation rapide de l'énergie d'activation 840

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ, C. LUCA
Etude de la préonde catalytique de l'hydrogène par voltamétrie cyclique 842

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Entreprise „Stela" — Bucuresti

Procese și produse noi pentru combaterea coroziunii

Piatra-Neamț, 23 — 25 sept. 1987

Preocupați în permanență de problemele majore pe care le ridică coroziunea și implicațiile ei economice, specialiștii din acest domeniu s-au întîlnit, în zilele de 23—25 septembrie 1987, în cadrul celei de-a V-a Consfătuiri tehnico-științifice „Procese și produse noi pentru combaterea coroziunii", manifestare care prin tematica sa a abordat probleme referitoare atît la studiul fenomenelor de coroziune, cît și la posibilitățile de combatere a acesteia.

Consfătuirea a fost organizată de către ICECHIM — Centrul de Chimie Fizică, București, în colaborare cu Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice, Săvinești, sub auspiciile Comisiei de chimie-fizică — secția de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor și a Comisiei Județene a Inginerilor și Tehnicienilor a Consiliului Județean al Sindicatelor — Neamț.

În cadrul consfătuirii s-au prezentat patru conferințe plenare, și anume: „Fracturarea asistată de mediu", de prof. dr. doc. O. Radovici, de la Institutul Politehnic — București, „Procese de electrod la dizolvarea anodică a metalelor", de prof. dr. doc. ing. S. Sternberg, de la Institutul Politehnic — București; „Măsuri de protecție anticorosive a rețelelor subterane impuse de sistematizarea orașelor", de prof. dr. ing. G. Moisil de la Institutul Politehnic — București; „Conceptul de coroziune fisurantă în mecanica cedării componentelor de instalații tehnologice chimice și petrochimice", de prof. dr. ing. A. Pavel de la Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești, și 41 de lucrări în cadrul a două secțiuni: I — „Procese de coroziune, aparatură și protecție electrochimică și II — „Inhibitori de coroziune și acoperiri protectoare".

Lucrările prezentate în cadrul primei secțiuni au avut ca tematică studii privind procesele de coroziune a unor aliaje de Pb—Sb și Pb—Ca în soluții concentrate de acid sulfuric, cu aplicabilitate directă în producerea acumulatorilor Pb/H_2SO_2; procesele de electrod la oxidarea electrochimică a acidului α-fenilpropionic, precum și la studiul coroziunii oțelului carbon OL-37 în prezența unor derivați cuaternari de amoniu.

Coroziunea și pasivizarea oțelului inoxidabil W.1.4306 în soluții de acid azotic 20, 37 și 50% s-a înscris în cadrul metodelor electrochimice de studiu al coroziunii metalice (folosind metoda potențiostatică s-au stabilit concentrația optimă și timpul cel mai adecvat pentru pasivarea oțelului inoxidabil, întrebuințat la fabricarea și confecționarea fitingurilor, coturi, teuri și racorduri, necesare în industria chimică). Tot prin metoda potențiostatică, simultan cu cea gravimetrică, a fost studiată comportarea unor oțeluri inoxidabile austenitice — W. 1.454, W.1.4571, W.1.4301 — și a oțelului austenoferitic 8MoNiCr 265, în procesul de fabricare a trigliceridelor sulfatate, lucrare cu aplicabilitate industrială imediată în selecția metalurgică a celui mai adecvat oțel ce se poate întrebuința în procesul industrial. Legat de această selecție metalurgică, criteriile de alegere a oțelurilor inoxidabile pentru concentrația de utilaje din industria chimică au făcut obiectul unei alte lucrări. Una din metodele cele mai adecvate pentru combaterea coroziunii o constituie folosirea oțelurilor feritice în industria chimică.

Comportarea la coroziune a sistemului Fe—Cu în soluție de BrLi, folosit la exploatarea pompelor de căldură a făcut obiectul altei lucrări și s-a referit la cercetarea sub aspectul stabilității chimice a noi sisteme metalice, în condiții similare, care ar putea fi utilizate ca elemente de construcție a pompelor de căldură, înlocuind materialele metalice neferoase scumpe, cu altele mai ieftine, fără a afecta exploatarea optimă a acestor agregate.

Alături de studiile prezentate privind coroziunea oțelurilor inoxidabile și a oțelurilor carbon, un interes deosebit l-au prezentat cele axate pe coroziunea titaniului și a aliajelor sale în medii acide, a unor superaliaje de nichel în mediu de acid sulfuric și a unor aliaje de zirconiu în abur la presiune înaltă și la temperaturi de 400—500°C sau în apă contaminată cu ioni F^-.

De un interes deosebit s-au bucurat, de asemenea, lucrările privind metodele electrochimice de protecție împotriva coroziunii, în cadrul cărora s-au prezentat condițiile de aplicare a protecției anodice pentru schimbătoarele de căldură din industria acidului sulfuric, confecționate din oțel inoxidabil W.1.4435 și W.1.4306, recum și pentru oțelul carbon, materialul de construcție a rezervoarelor de acid sulfuric, precum și considerații privind aplicarea protecției catodice în incinte industriale, o metodă deosebit de eficientă în combaterea coroziunii conductelor metalice subterane, fie prin drenaj al curenților de dispersie, fie prin injecție de curent sau cu ajutorul anozilor de sacrificiu. Protecția catodică are, de asemenea, o aplicabilitate eficientă și în combaterea coroziunii conductelor submarine, după cum s-a arătat în cadrul lucrărilor Consfătuirii, pentru transportul țițeiului și al gazelor de la platformele de extracție la țărm sau pentru legături tehnologice între platforme.

Lucrările prezentate în cadrul celei de-a II-a secțiuni s-au referit la utilizarea unor inhibitori de coroziune pentru tratarea apelor de răcire și a generatoarelor de abur, precum și la utilizarea acestora pentru soluții de înălturare a poleiului și de preparare a betoanelor sau pentru combaterea coroziunii tuburilor de foraj din industria extractivă de țiței și gaze.

Pentru tratarea apelor de răcire și din instalațiile termoenergetice, s-a prezentat gama de inhibitori ICAR, fabricați în țară, care au fost testați prin metoda gravimetrică și potențiostatică în vederea stabilirii eficienței anticorosive.

Au fost prezentate de asemenea noutăți în domeniul unor procedee moderne de acoperiri metalice pentru galvanizare și circuite imprimate. În același domeniu s-a realizat efectuarea unor depuneri electrochimice anticorosive de aliaj Sn—Pb, cu înalte proprietăți anticorosive și de sudabilitate pentru componentele din industria electronică și electrotehnică.

Alt tip de depuneri vizează acoperirile de aliaje Ni—Zn cu structură columnară, de mare performanță catalitică.

În domeniul tehnologiei de cromare electrolitică, mare consumatoare de materii prime și energie electrică, au fost prezentate unele posibilități de micșorare a acestor consumuri și de reducere a prețului de cost pe unitatea de suprafață acoperită. De asemenea, s-au pus în evidență sisteme de protecție anticorosivă a aliajelor de aluminiu cu rol antiuzură și rezistențe la șoc termic, care se realizează prin pelicule anodice cu conținut de bor și titan.

În scopul înlocuirii acoperirilor de cadmiu aplicate la piese și subansambluri din industria construcțiilor de mașini, au fost realizate protecții prin zincare cu pasivare, de unde rezultă o creștere a fiabilității și competivității produselor.

Secția a II-a a mai cuprins noutăți în domeniul acoperirilor protectoare pe bază de cauciucuri și ebonite indigene, comparativ cu cauciucul natural, testate în medii acide, bazice și neutre.

De asemenea au fost prezentate noi sisteme de protecție peliculare pe bază de polietilenă sulfoclorurată reticulată cu aducți amidoepoxidici.

În domeniul acoperirilor pe bază de emailuri a fost prezentat un email anorganic vitros rezistent în prezența impurităților de acid fluorhidric, precum și emailuri cu caracteristici chimice și termice superioare.

Un interes deosebit a prezentat studiul elipsometric al filmelor de polimetacrilat de metil depuse pe oțel, nichel și cupru.

Un domeniu de mare interes este cel la care s-au referit cercetările legate de acoperiri anticorosive obținute prin pulverizarea termică a bazaltului. Se realizează prin această metodă protecția împotriva coroziunii atmosferice și a apei, precum și contra coroziunii unor medii chimice agresive.

Din același domeniu face parte și obținerea de piese mici și mijlocii, de configurații complexe, prin sinterizarea pulberii de bazalt. Se deschide astfel un cîmp larg utilizării bazaltului ca înlocuitor al metalelor care lucrează în medii puternic corosive.

Lucrările consfătuirii, precum și discuțiile care au avut loc au putut da un răspuns celor interesați în rezolvarea problemelor de coroziune și vor da posibilitatea încheierii unor posibile colaborări producător — proiectant — cercetător.

NELIA MIHĂILĂ

ROMAN DIMITRIU
MAGDALENA ALBU
FLAVIAN CUIBAN

Influența hidrocarburilor aromatice asupra pirolizei etanului și propanului

C.Z.: 547·51:76.092:547.212/213

Benzenul, toluenul, α-metilnaftalina și antracenul, în proporție de 1—6% mol., la temperaturi de 750—825°C și timpi de reacție $\tau \leqslant 1$ s, inhibă descompunerea termică a etanului și a propanului în mod diferențiat, dependent de temperatură, timp de reacție și de natura hidrocarburii. Hidrocarburile aromatice reacționează cu radicalii rezultați din piroliza etanului și propanului, modificînd conversia și distribuția produșilor. Reacțiile de alchilare și dezalchilare cu acești radicali au o pondere mai mare în transformarea hidrocarburilor aromatice decît cele mediate de radicalii fenil și benzil. Se explică pe această bază formarea preferențială a benzenului în benzinele provenite de la piroliza fracțiunilor lichide.

The benzene, the toluene, the α-methylnaphtalene and the anthracene at a ratio of 1—6 mol% and at temperatures of 750—825°C and reaction times $\tau \leqslant 1$s inhibit differently the thermal decomposition of the ethane and the propane in accordance with the temperature, the reaction time and the type of hydrocarbon. The aromatic hydrocarbons react with the radicals obtained by the pyrolysis of the ethane and the propane modifying the conversion and the product distribution. The alkylation and dealkylation reactions with these radicals, which transform the aromatic hydrocarbons, are more frequent than those mediated by the phenyl and benzyl radicals. This explains the preferential formation of the benzene in gasolines obtained by the pyrolysis of the liquid fractions.

Бензол, толуол, α-метилнафталин и антрацен, в количестве 1—6 мол.% при температурах 750—825 °C и времени реакции $\tau \leqslant 1$ сек, ингибируют термическое разложение этана и пропана по разному, зависимо от температуры, времени реакции и природы углеводорода. Ароматические углеводороды реагируют с радикалами, возникающими в пиролизе этана и пропана, изменяя конверсию и распределение продуктов. Реакции алкилирования и дезалкилирования с этими радикалами имеют большее значение при превращении ароматических углеводородов чем включающие радикалы фенил и бензил. Объясняется на этой основе образование предпочитительно бензола в бензинах, получаемых при пиролизе жидких фракций.

Piroliza industrială a alcanilor se desfășoară în prezența unor cantități variabile de hidrocarburi aromatice, provenite din materia primă și/sau din reacțiile secundare de piroliză.

Influența hidrocarburilor aromatice asupra pirolizei alcanilor este puțin abordată în literatură și preponderent calitativ [1]. Se prezintă, de exemplu, piroliza unor fracțiuni lichide cu compoziții complexe (benzine, petrol, motorine) în prezența hidrocarburilor aromatice, fiind greu de departajat în aceste cazuri contribuția celor două surse de hidrocarburi aromatice la formarea cocsului [2].

Benzenul este hidrocarbura aromatică cea mai stabilă termic, din care pînă la temperaturi de circa 800°C nu rezultă decît cantități reduse de produși de reacție, cea mai mare pondere dintre aceștia avînd-o difenilul [3]. La temperaturi mai ridicate se formează hidrocarburi superioare cu cicluri condensate sau izolate [4], și numai la temperaturi mai mari de 1 100°C apar cantități mai importante de C_2H_2, C_4H_2, C_6H_2 [5].

Hidrocarburile alchilaromatice, avînd mai multe tipuri de legături C—C și C—H, se descompun termic prin reacții paralele și consecutive, fiind implicați radicali de tip benzil și scindări ale catenei laterale [3, 6]. Potențialul hidrocarburilor aromatice policiclice și al derivaților acestora ca precursori de cocs se situează în ordinea: antracen > fenantren > difenil ≃ naftalină [7, 8].

Obiectul lucrării îl constituie studiul influenței calitative și cantitative a diferitelor tipuri de hidrocarburi aromatice asupra pirolizei etanului și propanului. Descompunerea termică a etanului și propanului fiind bine cunoscută ca model simplificat pentru piroliza alcanilor superiori, concluziile obținute cu adaos de aromate pot fi extrapolate calitativ la piroliza fracțiunilor lichide de hidrocarburi.

Ing. ROMAN DIMITRIU, chim. MAGDALENA ALBU și prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești, Facultatea de Utilaj și Tehnologie Petrolieră.

Condiţii experimentale

Experienţele s-au efectuat în sistem dinamic, într-un reactor de cuarţ, cu volumul echivalent al zonei de reacţie de aproximativ 10 cm³ (calculat pentru fiecare experienţă din profilul axial de temperatură), la timpi de reacţie cuprinşi între 0,2 şi 1,0 s, şi temperaturi de 750—825°C. S-au folosit ca adaosuri: benzenul, toluenul, α-metilnaftalina şi antracenul, în proporţie de 1, 3, sau 6 % mol. Toluenul şi α-metilnaftalina s-au introdus cu o pompă dozatoare într-un evaporator intermediar, iar antracenul şi benzenul, prin barbotarea la temperatură constantă a unei părţi din alcanul supus pirolizei. S-au urmărit modificarea distribuţiilor de produşi gazoşi şi a conversiei, precum şi transformările hidrocarburilor aromatice prin analiza cromatografică a gazului cracat şi a fracţiunii lichide condensate separat din efluent cu zăpadă carbonică.

Rezultate experimentale

Influenţa benzenului

a. Pentru a evalua descompunerea benzenului în condiţiile experimentale adoptate s-a pirolizat *benzen* în curent de azot (97 % mol. azot). S-au obţinut mici cantităţi de hidrocarburi gazoase doar la timpi şi temperaturi mari de reacţie, ceea ce justifică neglijarea contribuţiei benzenului la formarea gazului cracat. În lichidul condensat din efluent s-au identificat, pe lîngă benzen, cantităţi foarte mici de toluen; difenilul lipseşte.

b. Conversia globală a *etanului* scade în prezenţa benzenului la temperatură joasă (750°C). La creşterea temperaturii această scădere a conversiei se diminuează, iar la 825°C practic dispare (fig. 1). În lichidul condensat din gazul cracat se regăseşte benzenul, însoţit de mici cantităţi de toluen, stiren, etilbenzen; difenilul lipseşte. Randamentele în etilenă scad uşor, pe cînd cele în metan şi hidrogen cresc în prezenţa

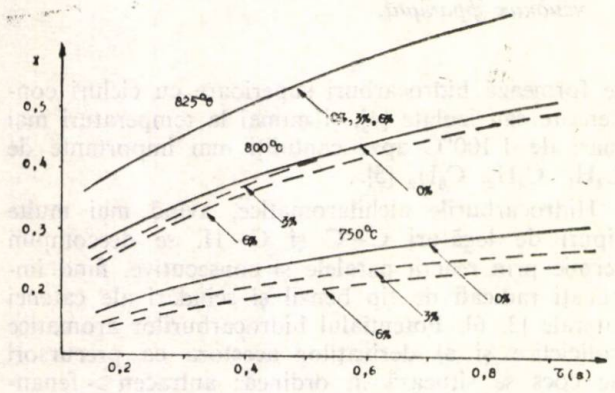


Fig. 1. Dependenţa conversiei de timpul de reacţie, la piroliza etanului, singur (—) şi cu adaos de benzen (---).

benzenului (fig. 2). Creşte semnificativ randamentul de butadienă, iar cel de propenă se modifică doar foarte puţin (fig. 3).

c. Variaţia conversiei *propanului* sub influenţa benzenului este asemănătoare celei a etanului (fig. 4). În fracţiunea lichidă s-au identificat, pe lîngă benzen,

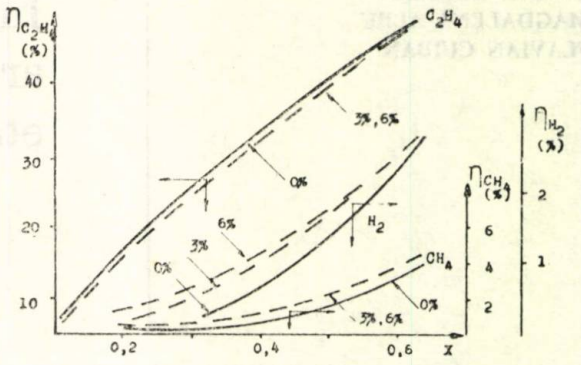


Fig. 2. Variaţia randamentului în etilenă, metan şi hidrogen cu conversia, la piroliza etanului, singur (—) şi cu adaos de benzen (---).

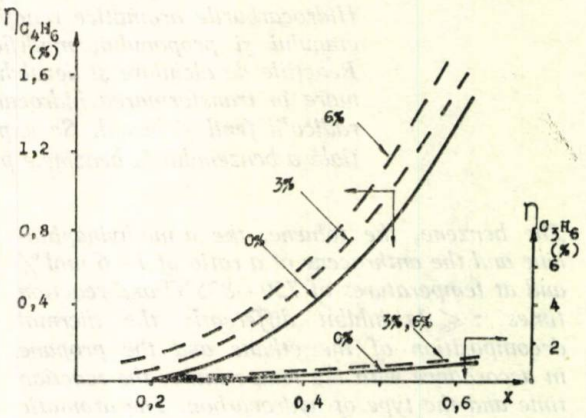


Fig. 3. Variaţia randamentului în propilenă şi butadienă cu conversia, la piroliza etanului, singur (—) şi cu adaos de benzen (---).

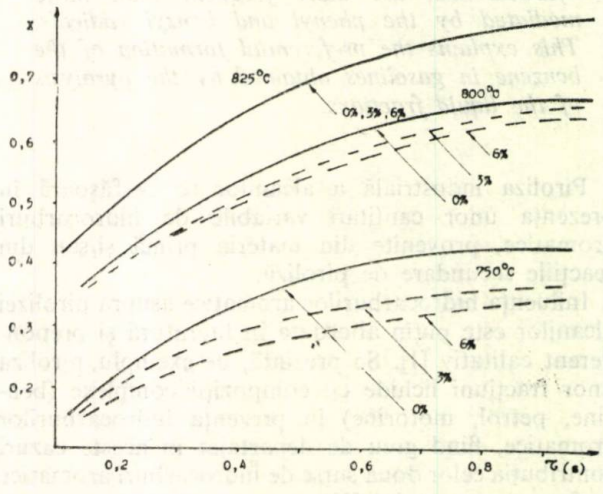


Fig. 4. Dependenţa conversiei de timpul de reacţie, la piroliza propanului, singur (—) şi cu adaos de benzen (---).

mici cantităţi de toluen, stiren, etilbenzen, xileni, precum şi alţi produşi superiori. Lipseşte şi în acest caz difenilul. Randamentul în etilenă scade pe întregul domeniu de conversie, iar randamentul în butadienă se modifică puţin (fig. 6). Randamentul

în propenă scade numai la concentrații mai ridicate de benzen, iar cel de metan crește la conversii de peste 0,5 (fig. 5). Hidrogenul scade foarte puțin, iar 1-butena crește de la 1 la 1,3 %, independent de conversia propanului.

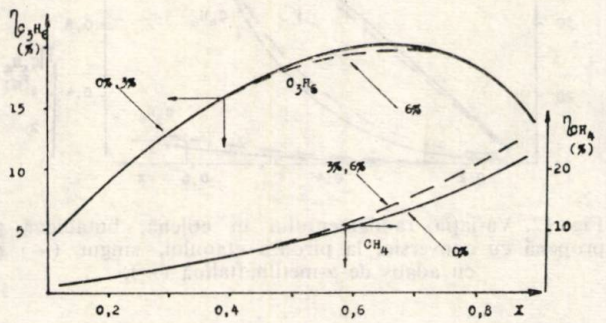


Fig. 5. Variația randamentului în metan și propenă cu conversia, la piroliza propanului, singur (—) și cu adaos de benzen (---).

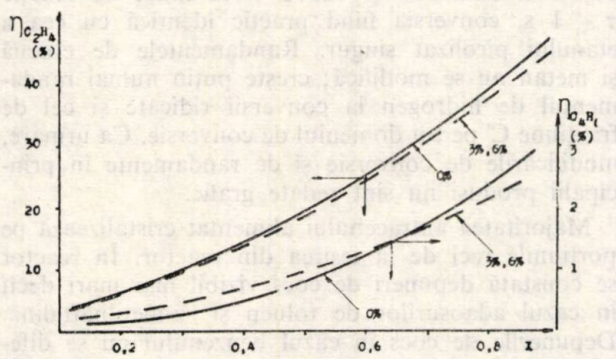


Fig. 6. Variația randamentului în etilenă și butadienă cu conversia, la piroliza propanului, singur (—) și cu adaos de benzen (--).

Influența toluenului

a. Adaosul de toluen determină scăderea conversiei *etanului* chiar la temperatură ridicată (825°C), scădere ce se accentuează la timpi mari de reacție (fig. 7). În fracțiunea lichidă s-au identificat alături de toluen cantități apreciabile de benzen (8,35 % gr.),

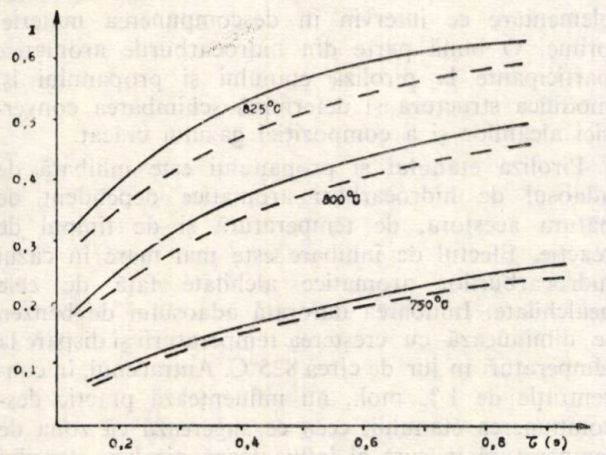


Fig. 7. Dependența conversiei de timpul de reacție, la piroliza etanului, singur (—) și cu adaos de toluen (--).

derivați alchilați ai toluenului (în special etilbenzen), naftalină și alți produși prezentați în tabelul 1, precum și *difeniletan*. În prezența toluenului randamentul de etilenă scade pe tot domeniul de conversie, iar cele de hidrogen, metan, propilenă și butadienă cresc (fig. 8). Aceste creșteri, deși importante com-

Tabelul 1

COMPOZIȚIA FRACȚIUNII LICHIDE (%gr.) OBȚINUTĂ LA PIROLIZA ETANULUI ȘI PROPANULUI CU ADAOS DE TOLUEN

Componente	Piroliza etanului	Piroliza propanului
Σ-Hidrocarburi nearomatice C_5-C_7	0,05	0,14
Benzen	8,35	0,66
Toluen	86,36	69,08
Etilbenzen + stiren + *p*-xilen	0,93	7,47
m-Xilen	0,09	1,20
o-Xilen	0,05	0,92
Etiltoluen	3,45	14,24
Σ-Hidrocarburi aromatice C_9	0,39	1,59
Naftalină	0,16	1,10
Σ-Hidrocarburi aromatice $C_{10}-C_{12}$	0,09	2,40

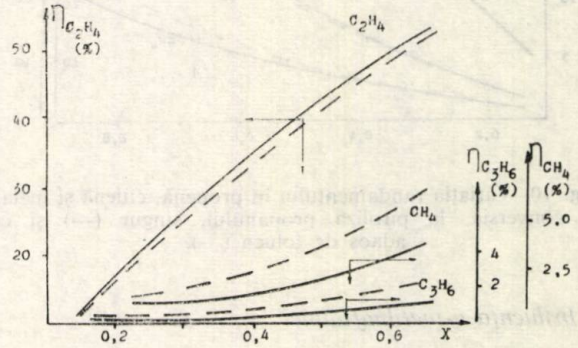


Fig. 8. Variația randamentului în etilenă, metan și propenă cu conversia, la piroliza etanului, singur (—) și cu adaos de toluen (---).

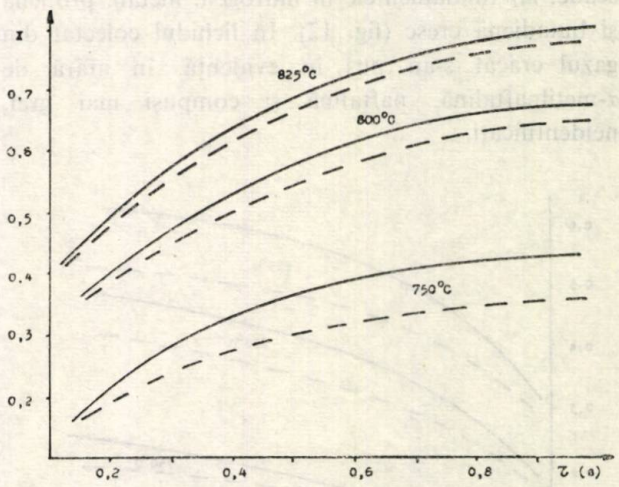


Fig. 9. Dependența conversiei de timpul de reacție, la piroliza propanului, singur (—) și cu adaos de toluen (---).

parativ cu piroliza etanului singur, nu reprezintă însumat mai mult de 1—2 % din gazul cracat.

b. Conversia globală a *propanului* scade în prezența toluenului chiar la temperaturi mari, 825°C (fig. 9). În fracțiunea lichidă se remarcă scăderea ponderii benzenului în raport cu piroliza etanului cu adaos de toluen și creșterea ponderii produșilor alchilați ai toluenului (etiltoluenul 14,24 %, față de 3,45 %), precum și a naftalinei (tabelul 1). Randamentul în propenă este mai mare în prezența toluenului, mai ales în zona maximului de conversie, cel de metan crește puțin, iar cel de etilenă scade cu 1—3 % (fig. 10). La conversii de peste 0,4 randamentul în 1-butenă crește, iar cel de butadienă este mai mare numai la conversii ridicate.

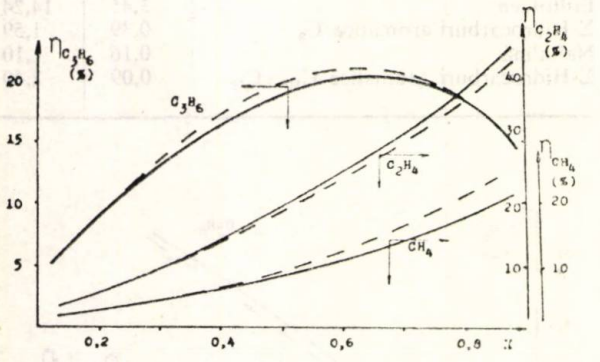


Fig. 10. Variația randamentului în propenă, etilenă și metan cu conversia, la piroliza propanului, singur (—) și cu adaos de toluen (---).

Influența α-metilnaftalinei

Sub influența α-metilnaftalinei conversia *etanului* scade pe tot domeniul de timpi de reacție și de temperatură investigat (fig. 11), similar cu scăderea conversiei în prezența toluenului. Randamentul în etilenă scade, iar randamentele în hidrogen, metan, propenă și butadienă cresc (fig. 12). În lichidul colectat din gazul cracat s-au pus în evidență, în afară de α-metilnaftalină, naftalină și compuși mai grei, neidentificați.

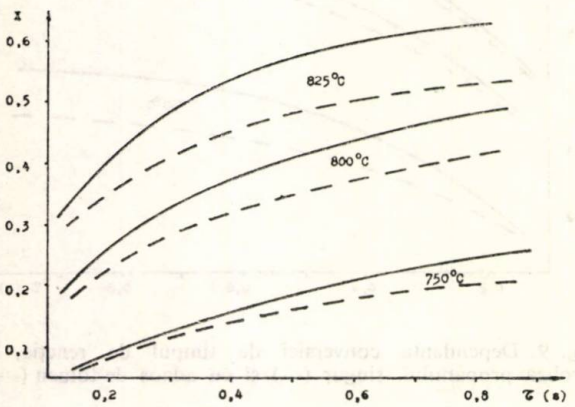


Fig. 11. Dependența conversiei de timpul de reacție, la piroliza etanului, singur (—) și cu adaos de α-metilnaftalină (---).

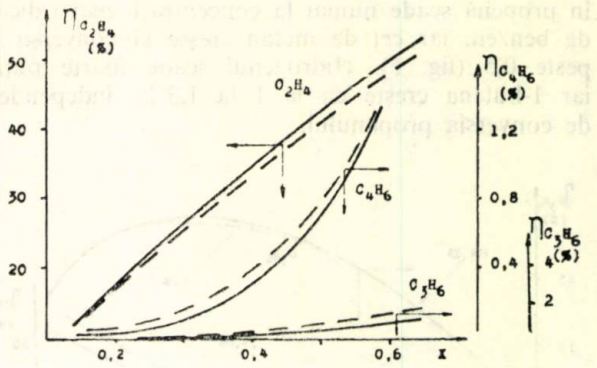


Fig. 12. Variația randamentului în etilenă, butadienă și propenă cu conversia, la piroliza etanului, singur (—) și cu adaos de α-metilnaftalină (--).

Influența antracenului

Descompunerea *etanului* este influențată în mică măsură de prezența antracenului la temperaturi cuprinse între 750 și 825°C și la timpi de reacție $\tau \leqslant 1$ s, conversia fiind practic identică cu cea a etanului pirolizat singur. Randamentele de etilenă și metan nu se modifică; crește puțin numai randamentul de hidrogen la conversii ridicate și cel de fracțiune C_4' pe tot domeniul de conversie. Ca urmare, modificările de conversie și de randamente în principalii produși nu sînt redate grafic.

Majoritatea antracenului alimentat cristalizează pe porțiunile reci de la ieșirea din reactor. În reactor se constată depuneri de cocs vizibil mai mari decît în cazul adaosurilor de toluen și α-metilnaftalină. Depunerile de cocs în cazul benzenului nu se diferențiază de cele observate curent la piroliza etanului și propanului fără adaosuri.

Interpretarea rezultatelor

Hidrocarburile aromatice, stabile termic, adăugate la piroliza etanului și propanului își păstrează nucleul aromatic și, deci, nu au o contribuție importantă la modificarea compoziției gazului cracat. Ele reacționează, însă, cu radicalii purtători de lanț ai descompunerii termice a etanului și propanului, și pe această cale modifică vitezele relative ale reacțiilor elementare ce intervin în descompunerea materiei prime. O bună parte din hidrocarburile aromatice participante la piroliza etanului și propanului își modifică structura și determină schimbarea conversiei alcanilor și a compoziției gazului cracat.

Piroliza etanului și propanului este inhibată de adaosul de hidrocarburi aromatice dependent de natura acestora, de temperatură și de timpul de reacție. Efectul de inhibare este mai mare în cazul hidrocarburilor aromatice alchilate față de cele nealchilate. Inhibarea datorată adaosului de benzen se diminuează cu creșterea temperaturii și dispare la temperaturi în jur de circa 825°C. Antracenul, în concentrație de 1 % mol., nu influențează practic descompunerea etanului, ceea ce sugerează că zona de temperatură în care el influențează piroliza etanului este sub 750°C, temperatură la care pentru timpi scurți de reacție etanul rămîne netransformat.

Lungimile medii ale lanțului de reacție, calculate cu relația: $[(C_2H_4)-(CH_4)]/(CH_4)$, prezentate în tabelul 2 ilustrează efectul inhibitor al hidrocarburilor

Tabelul 2

LUNGIMEA MEDIE A LANȚULUI DE REACȚIE LA PIROLIZA ETANULUI, SINGUR ȘI CU ADAOS DE HIDROCARBURI AROMATICE, LA X = 0,5 ȘI 800°C

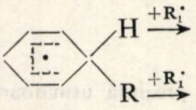
Adaos	Benzen	Toluen	α-Metilnaftalină	Antracen	Fără adaos
Lungimea medie a lanțului	8,1	4,5	5,5	13	13

aromatice asupra pirolizei etanului. Efectul de inhibare pe care îl au cantitățile mici de benzen, toluen și α-metilnaftalină la piroliza etanului și propanului, precum și reducerea lungimii medii a lanțului de reacție se pot explica prin intervenția acestor compuși în mecanismul descompunerii etanului (propanului) preponderent prin reacții de transfer de radicali de tipul (1, 2) și prin medierea unor reacții de recombinare a radicalilor (3a, 3b), favorizate de electronii π ai nucleului aromatic (asemănător unui efect de perete).

Din analiza fracțiunilor lichide condensate din efluent se constată că, în prezența etanului și propanului (și a produșilor lor de descompunere termică) hidrocarburile aromatice, la presiuni parțiale mici, își schimbă semnificativ comportarea la piroliză în comparație cu piroliza lor individuală. Piroliza benzenului și a derivaților săi alchilați în prezența alcanilor diferă sensibil de piroliza lor singulară, unde predomină reacțiile radicalilor fenil, respectiv benzil și se formează difenil, respectiv difeniletan. O dovadă concretă a intervenției propagatorilor de lanț din piroliza etanului și propanului asupra adaosurilor de hidrocarburi aromatice o constituie prezența în proporție mare în fracțiunea lichidă a alchilaromatelor provenite de la benzen și toluen, precum și a benzenului la piroliza etanului (propanului), cu adaos de toluen. Prezența acestor componenți în efluent poate fi explicată prin interferențele reacțiilor de tipul (1–6):

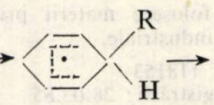
$$C_6H_6 + H\cdot \longrightarrow C_6H_5\cdot + H_2 \qquad (1)$$

$$C_6H_5\cdot + RH \longrightarrow C_6H_6 + R\cdot \qquad (2)$$

$$C_6H_6 + R\cdot \rightleftharpoons \text{  } \qquad (3a)$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}R + R_1H \qquad (3b)$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}H + R{-}R_1$$

$$C_6H_5{-}R + H\cdot \longrightarrow \text{  } \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_6 + R\cdot \qquad (4)$$

$$C_6H_5{-}CH_3 + R\cdot \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2\cdot + RH \qquad (5)$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{11}\cdot \xrightarrow{-H\cdot} C_{12}H_{10} + H_2 \qquad (6)$$

unde: $R\cdot$, $R_1\cdot$ reprezintă $H\cdot$, $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $C_2H_3\cdot$.

Formarea radicalului $C_6H_7\cdot$ (reacțiile 3 și 4) este favorizată termodinamic în comparație cu formarea radicalului $C_6H_5\cdot$; raportul relativ dintre concentrațiile acestor radicali, calculat la temperatura de 500°C [9], este $[C_6H_7\cdot]/[C_6H_5\cdot] = 500/1$ și, probabil, nu se modifică sensibil la temperaturi mai ridicate. Tot o reacție de transfer de radicali la care poate participa benzenul este și reacția (6), prin care se formează difenilul. Ponderea acestei reacții în condițiile de lucru este, însă, neglijabilă, datorită diluției mari a benzenului și concentrației relativ ridicate de alți radicali în mediul de reacție.

Lipsa difenilului și a unor compuși aromatici policiclici superiori în fracțiunea lichidă condensată din gazul cracat obținut la piroliza etanului și propanului cu adaos de benzen și a benzenului diluat cu azot constituie un argument în favoarea ipotezei că benzenul, în cantități mici (1–6 % vol), nu are ca efect mărirea randamentului în precursori de cocs și, implicit, a cocsului la piroliza etanului și propanului. Aceasta este în concordanță cu observația experimentală că depunerile de cocs pe reactor nu se modifică sensibil la adaosul de benzen.

Hidrocarburile aromatice alchilate, toluenul și α-metilnaftalina, deși sînt mai reactive comparativ cu benzenul, au tendința de a-și conserva nucleul aromatic. În prezența etanului și propanului, ele participă la reacții de alchilare–dezalchilare de tipul (1)–(5), precum și la reacții ulterioare de formare a unor hidrocarburi aromatice policiclice. Astfel, în faza lichidă la piroliza etanului cu toluen se găsește benzen în proporție de 8,35 %, iar în cazul pirolizei propanului cu toluen în fracțiunea lichidă se găsesc 0,66 % benzen și aproximativ 20 % alchiltolueni. În ambele cazuri apare naftalina, dar în proporție mai mare (1,1 %) în fracțiunea lichidă obținută la piroliza propanului cu toluen.

Influența hidrocarburilor alchilaromatice asupra descompunerii etanului și propanului se manifestă și prin reacții la care participă substituenții nucleelor aromatice. Concentrația $H\cdot$ din mediul de reacție se poate reduce în prezența hidrocarburilor alchilaromatice (reducere reflectată la piroliza etanului prin scurtarea lungimii lanțului) nu numai prin reacția (5), cu formare de radicali benzilici, ci și prin reacția (4), în care un $H\cdot$ este înlocuit cu un radical mai puțin activ, de tipul $C_nH_{2n+1}\cdot$.

Inhibarea mai pronunțată a pirolizei etanului și propanului de către toluen și α-metilnaftalină manifestată și la temperaturi și timpi de reacție mari se datorește ponderii importante a reacțiilor resturilor alchil legate direct de nucleul aromatic (4) și (5) și a reacțiilor (1)–(3), ca urmare a activării nucleului de către catenele laterale. Micșorarea concentrației de $H\cdot$ modifică nu numai reducerea vitezei de dispariție a etanului (propanului), ci și distribuția de produși. Creșterea randamentului în propenă și scăderea randamentului în etilenă la piroliza etanului în prezența hidrocarburilor aromatice se datoresc reducerii vitezei de descompunere a propenei, care se formează din materia primă la conversii relativ

mici. Reducerea vitezei de descompunere a propenei se poate atribui micşorării concentraţiilor de H· şi CH_3·, datorită prezenţei hidrocarburilor aromatice. Observaţia aceasta este în concordanţă cu rezultatele unor studii anterioare [9] asupra descompunerii propenei, prin care s-a demonstrat că la temperaturi de 750—825°C şi timpi de reacţie $\tau \leqslant 1$ s ea se descompune preponderent prin reacţii mediate de radicalii H· şi CH_3·. Micşorarea concentraţiilor de H· şi CH_3· are ca efect şi reducerea vitezei de descompunere a fracţiunii C_4, deoarece randamentele în această fracţiune sînt mai mari în cazul pirolizei etanului şi propanului cu adaos de hidrocarburi aromatice. Ponderea mare a benzenului în fracţiunea lichidă la piroliza etanului cu adaos de toluen, faţă de piroliza propanului cu acelaşi adaos, se explică prin intervenţia reacţiei (4), ceea ce confirmă că principalul purtător de lanţ la descompunerea termică a etanului este H·, spre deosebire de piroliza propanului, unde importanţa sa este mai redusă.

Datele experimentale obţinute la piroliza etanului şi propanului cu adaos de hidrocarburi aromatice şi schema de mecanism propusă pe această bază pot fi extrapolate la piroliza fracţiunilor lichide. Ponderea mai mare a benzenului în benzinele de piroliză (faţă de cele de reformare catalitică în care predomină toluenul) se datoreşte concentraţiei relativ mari de H· în piroliza alcanilor, cu efect de creştere a ponderii reacţiilor de dezalchilare (4), care conduc la transformarea parţială a alchilaromatelor în benzen.

Concluzii

1. În cantităţi mici, hidrocarburile aromatice inhibă piroliza etanului şi propanului, dependent de temperatură şi de natura lor. Hidrocarburile aromatice alchilate au un efect inhibitor mai mare în comparaţie cu cele nealchilate.

2. Hidrocarburile aromatice modifică distribuţia produşilor la piroliza etanului (propanului) prin schimbarea ponderii reacţiilor elementare de transfer şi de recombinare a radicalilor, datorate electronilor π ai nucleului aromatic.

3. Prezenţa radicalilor purtători de lanţ ai pirolizei etanului şi propanului modifică transformarea termică a hidrocarburilor aromatice, prin mărirea ponderii reacţiilor de alchilare—dezalchilare.

4. În cantităţi mici, benzenul introdus la piroliza etanului (propanului) nu participă sensibil la reacţii de autocondensare şi, deci, prezenţa sa nu influenţează semnificativ formarea cocsului. Alchilbenzenii şi hidrocarburile aromatice polinucleare se transformă parţial în compuşi mai grei, şi prin aceasta contribuie la creşterea depunerii de cocs.

5. Creşterea randamentului de propenă la piroliza etanului cu adaos de hidrocarburi aromatice confirmă ipoteza descompunerii propenei preponderent prin intermediul H· şi CH_3·.

6. Rezultatele obţinute în studiul efectului hidrocarburilor aromatice asupra pirolizei etanului şi propanului pot fi extrapolate calitativ la piroliza fracţiunilor lichide, unde influenţa hidrocarburilor aromatice este mai greu de sesizat şi ele explică formarea preferenţială a benzenului în benzinele de piroliză.

Notaţi

x — conversie

η_i — randament $\dfrac{\text{g carbon în produsul } i}{100 \text{ g carbon din materia primă}}$

τ — timp de reacţie, s.

Bibliografie

1. JOROV, I. M. şi VOLONKOVA, G. S., Himia i tehnol. topl. masel, **8**, 1980, p. 11.
2. BESNEA, D., Teză de doctorat, Inst. Petrol şi Gaze — Ploieşti, 1985.
3. BANERJEE, D. K., Teză de doctorat, Inst. Petrol şi Gaze — Ploieşti, 1979.
4. BROOKS, T., PEACOCK, S. şi REUBEN, B., J.C.S. Faraday Trans., **75**, 1979, p. 652.
5. SINGH, H. J. şi KERN, R. D., Combust. Flame, **54**, 1983, p. 49.
6. VANTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIS, V. şi IVĂNUŞ, GH., „Piroliza hidrocarburilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
7. MADISON, J. şi ROBERTS, R., Ind. Eng. Chem., **50**, 1958, p. 237.
8. STEIN, S. E., BROWN, R. L., GRIFFITH, L. L. şi MAMKA, M., Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., **29**, 1984, p. 42; C.A. 100, 1984, 159268y.
9. LOUW, R. şi LUCAS, H. J., Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas, **92**, 1973, p. 55.
10. BOLOCAN, I., POPA, L. şi CUIBAN, F., „Accelerarea descompunerii propenei cu izobutan", Sesiunea de comunicări Comb. Petrochim. Piteşti, 1983.

Intrat în redacţie: 18.V.1985

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXIDULUI DE ARGINT

Brevet R.S.R. nr. 90126

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de argint monovalent de înaltă puritate. Conform procedeului, se folosesc ca reactanţi azotat de argint avînd circa 99,6% $AgNO_3$ şi hidroxid de sodiu cu minimum 98% NaOH, aceştia se solubilizează în prealabil cu apă demineralizată şi apoi sînt amestecaţi, sub agitare, timp de 10—15 min, la $pH = 10$ şi la temperatura de 80—90°C. Precipitatul de argint astfel obţinut şi separat prin decantare şi sifonarea soluţiei se spală cu apă demineralizată, de 2—3 ori, sub agitare, se deshidratează prin centrifugare, se usucă la 100—110°C, iar în final se supune unui tratament termic la 180—190°C, pentru reducerea fenomenului de carbonatare şi apoi produsul uscat şi tratat termic se omogenizează prin măcinare.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un produs de puritate ridicată omogen, cu greutate corespunzătoare şi densitate ridicată;

— tehnologia este simplă, cu operaţii uşor de realizat, cu utilaje clasice;

— Se folosesc materii prime accesibile, obţinute prin procedee industriale.

Dosar nr. 118153
Data înregistrării: 28.03.85
Data publicării: 30.08.1986
Int. Cl.[4]: C01G5/00

Titular: Institutul de Cercetare Inginerie Tehnologică Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase — Bucureşti — Unitatea de Cercetare şi Proiectare pentru Metalurgia Neferoasă, Baia Mare.

ELENA POPA
OVIDIU MAIOR

Sinteza unor noi aril- şi heterilpirazoline. I*

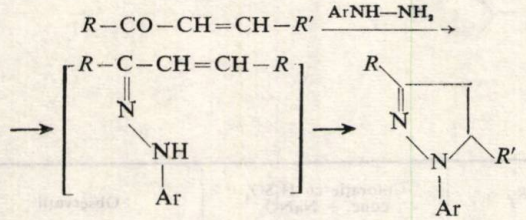
C.Z. 547.772.2

Se descrie sinteza a opt noi 1-fenil-3-aril-5-(2-fenoxatiinil)-Δ^2-pirazoline, cu proprietăţi fluorescente. Structura compuşilor a fost confirmată prin metode fizice.

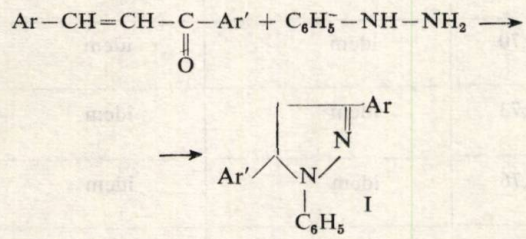
This paper describes the synthesis of eight new 1-phenyl-3-aryl-5-(2-phenoxathiinyl)-Δ^2-pyrazolilines with fluorescent properties. The structure of these componds wase confirmed by physical methods.

В работе описывается синтез восьми новых 1-фенил-3-арил-5-(2-феноксатиинил)-Δ^2-пиразолинов с флюоресцентными свойствами. Структура соединений была подтверждена физическими методами.

O metodă cunoscută încă de la sfîrşitul secolului trecut [1] de obţinere a unor 1-aril-Δ^2-pirazoline, este reacţia dintre compuşii carbonilici α, β-nesaturaţi şi arilhidrazine:



Numeroase 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazoline de forma (I) se obţin prin sinteza Fischer-Knoevenagel, prin condensarea benzilidenacetofenonelor substituite cu fenilhidrazină [2]:



Majoritatea acestor compuşi prezintă proprietăţi luminescente şi se utilizează ca scintilatori, sau ca albitori optici [3—9].

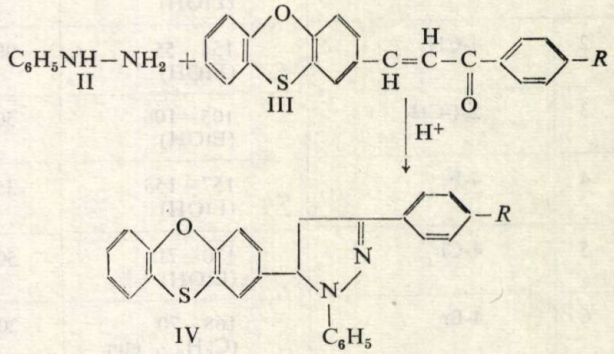
În general, reacţiile de condensare dintre fenilhidrazină şi calcone se pot efectua prin două metode diferite, şi anume:

— în mediu acid [5, 6, 10—21], în special în acid acetic;

— în mediu de metanol sau etanol [18, 22—27], în absenţa sau prezenţa unor catalizatori, de obicei acizi.

Alegerea modului de lucru este strîns legată de structura resturilor aromatice Ar şi Ar' fixate pe nucleul pirazolinic în poziţiile 3 şi 5, în compuşii de tip (I).

În această lucrare, se prezintă sinteza şi studiul proprietăţilor unor noi pirazoline trisubstituite de forma (IV), obţinute prin reacţia de condensare în mediu acid dintre fenilhidrazină (II) şi calconele de tip (III):



în care: R = H; 4-CH_3; 2,4-CH_3; 4-F; 4-Cl; 4-Br; 4-I; 4-OCH_3.

Calconele de forma (III) au fost obţinute prin condensarea în cataliză bazică a 2-formilfenoxatiinei cu acetofenone *p*-substituite [28].

Încercările preliminare care s-au efectuat în vederea obţinerii 1,3-diaril-5-heteril-Δ^2-pirazolinelor (IV) au condus la concluzia că se obţine, în general, un produs mai pur şi cu randamente mai bune prin metoda condensării în acid acetic decît în alcool.

* Lucrare comunicată la a XII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice, ICECHIM — Centrul de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea, 29—31 mai 1986, Călimăneşti.

Dr. chim. ELENA POPA şi dr. chim. OVIDIU MAIOR, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Noile pirazoline obținute pe această cale au fost caracterizate prin metode fizice (CSS, spectre de absorbție în IR și în UV), punîndu-se în evidență influența naturii substituenților asupra proprietăților acestor compuși.

Partea experimentală

Modul de lucru

Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic și refrigerent ascendent, se refluxează timp de 45 min un amestec format dintr-o calconă de forma (III) și fenilhidrazină (în raport molar de la 1—1,5 la 1—5), într-o cantitate minimă de acid acetic glacial. Amestecul de reacție se răcește și se diluează cu un volum egal de apă rece. Precipită pirazolina brută, care se filtrează și se purifică prin recristalizare din etanol anhidru, benzen sau amestec benzen—eter de petrol, pînă la p.t. constant (tabelul 1).

Verificarea purității prin CSS a fost efectuată utilizînd ca fază staționară silicagel G-Merck, iar, ca eluent, — un amestec de benzen—acetonă 10:2 (v/v). Revelarea s-a făcut cu:

— vapori de iod sau

— o soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină în H_2SO_4 concentrat, sau

— o soluție de $NaNO_2$ în H_2SO_4 concentrat sau

— în lumină UV, prin iradiere la 360 nm.

Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat în fază solidă (KBr) cu un spectrofotometru Carl Zeiss UR-20, iar spectrele în UV — în soluții metanolice $5 \cdot 10^{-5}$ M, cu un spectrofotometru Speckord UV-VIS.

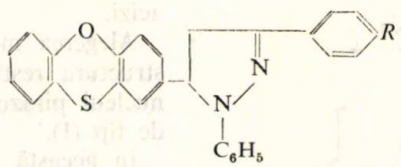
Interpretarea rezultatelor

După cum se observă în tabelul 1, randamentele în Δ^2-pirazolinele 1,3,5-trisubstituite de forma (IV) sînt cuprinse între 35—90 %, în funcție de structura compușilor. Excepție face compusul 6 (în care nucleul aromatic din poziția 3 a ciclului pirazolinic este substituit în para cu brom), care se obține cu randamente mici (20—25 %), atît în etanol, cît și în acid acetic. În plus, produsul obținut prin refluxare în acid acetic (în care condiții s-a pus de altfel în evidență — spectroscopic și prin CSS — formarea unei mari cantități de N-acetilfenilhidrazină) este foarte impur și nu poate fi purificat mulțumitor decît prin cromatografie preparativă.

Toate pirazolinele sintetizate, cu excepția compusului 7 din tabelul 1 (substituit cu iod în para pe nucleul benzenic din poziția 3 a ciclului pirazolinic) prezintă o fluorescență albastră-violetă în solvenți

Tabelul 1

SINTEZA UNOR 1,3-DIARIL-5-HETERIL-Δ^2-PIRAZOLINE DE FORMA:



Nr. crt.	R	T.t. °C	Randament, %	R_f	Coloratie cu H_2SO_4 conc. + $NaNO_2$	Observații
1	H	145 (EtOH)	51	0,72	albastru închis	obținut în CH_3COOH
2	4-CH_3	154—55 (EtOH)	90	0,725	idem	idem
3	2,4-CH_3	105—106 (EtOH)	50	0,70	idem	idem
4	4-F	157—158 (EtOH)	35	0,73	idem	idem
5	4-Cl	170—71 (EtOH)	50	0,76	idem	idem
6	4-Br	168—70 (C_6H_6 + eter	20	0,72	albastru verzui	obținut în EtOH
		de petrol 1:2)	25	0,72	idem	obținut în CH_3COOH
7	4-I	172—74	41	0,66	albastru violet	obținut în CH_3COOH
8	4-OCH_3	171—72	40	0,70	albastru închis	idem

Eluent: benzen: acetonă 10:2 (v/v)
Revelare: vapori de iod; UV (295—360 mm)

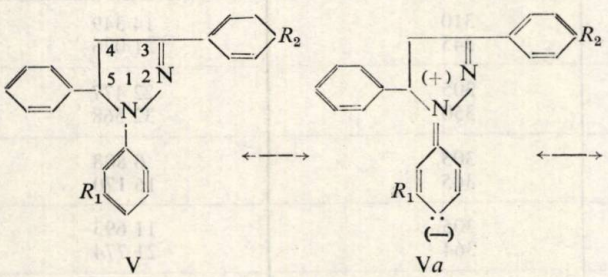
organici (benzen, alcool, acetonă) ca și la iradiere cu lumină UV.

Pentru evidențierea sistemului 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazolinic, s-a efectuat reacția Knorr de identificare cu $NaNO_2$ și H_2SO_4 concentrat. Sub acțiunea oxidantă a reactivului, pirazolinele se colorează în diferite nuanțe de albastru, ca urmare a formării dicationilor dimeri corespunzători, cu structură chinoidică [29, 30].

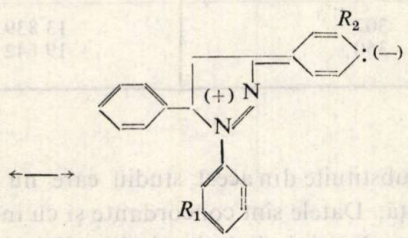
Investigarea pe cale spectrală a structurii pirazolinelor de forma (IV) a avut ca scop stabilirea legăturii dintre natura substituenților din ciclul pirazolinic și proprietățile lor de absorbție în UV și în IR.

Ca termen de comparație, s-a utilizat 1,3,5-trifenil-Δ^2-pirazolina, despre care există în literatură un bogat material de referință.

Studii ale spectrelor de fluorescență ale trifenil-Δ^2-pirazolinelor de forma generală (V) au arătat că starea excitată emitentă se datorează contribuției crescute a structurilor limită V-*a* și V-*b*, influențate mai ales de natura substituenților din nucleele benzenice grefate în pozițiile 1 și 3 ale ciclului pirazolinic [16, 18, 29, 31, 32]:



V Va



Vb

Natura substituenților grefați în orto și para pe nucleele aromatice din poziția 1, dar mai ales din poziția 3 a ciclului pirazolinic, influențează și absorbția în UV, datorită efectelor de conjugare cu dubla legătură 2—3.

Caracteristică pentru 1,3,5-trifenil-Δ^2-pirazolinele substituite este mai ales absorbția din domeniul 350—360 nm, influențată cu precădere de substituenții grefați pe nucleul benzenic din poziția 3 și mult mai puțin sensibilă la substituția din poziția 5 a ciclului pirazolinic [6, 16, 18, 32].

În general, substituenții puternic atrăgători de electroni aflați în nucleul aromatic din poziția 3 duc la o deplasare batocromă a acestui maxim de absorbție, pe cînd grupările respingătoare sau donoare de electroni au efect contrar.

În tabelul 2, se observă că trecînd de la 1,3,5-trifenil-Δ^2-pirazolină la 1,3-difenil-5-(2-fenoxatiinil)-Δ^2-pirazolinele substituite de forma (IV), absorbția de la $\lambda = 355$ nm este deplasată către valori mai mari în cazul substituției cu halogeni, efecte mai pronunțate avînd clorul și bromul (compușii 5 și respectiv 6 din tabelul 2).

Această comportare poate fi pusă pe seama caracterului predominant —I al halogenilor. În schimb, substituenții cu efect +I (CH_3) sau cu efect predominant +E (OCH_3) aduc un slab efect hipsocrom.

Mai puțin previzibil este efectul substituenților asupra intensității absorbției de la $\lambda = 350—360$ nm. Se observă, în general, o scădere apreciabilă a intensității absorbției la pirazolinele de tip (IV) față de 1,3,5-trifenilpirazolina, cu excepția compusului 7 din tabelul 2 (substituit cu iod în nucleul aromatic din poziția 3), la care scăderea este mai puțin accentuată.

Deși substituentul din poziția 5 a ciclului pirazolinic nu influențează apreciabil absorbția caracteristică în UV (de la 350—360 nm), la compuși de tip (IV) se observă apariția unui maxim bine definit la $\lambda = 302—310$ nm (în timp ce la 1,3,5-trifenil-Δ^2-pirazolină apare doar un umăr slab conturat la 315 nm).

Acest maxim de absorbție se datorează prezenței în poziția 5 a ciclului pirazolinic a restului de 2-fenoxatiinil.

Spectrele de absorbție în IR în fază solidă evidențiază două domenii interesante pentru compușii de tipul (IV) (tabelul 3), și anume:

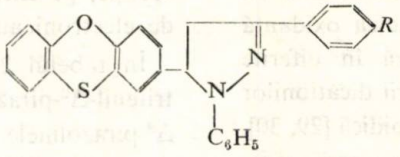
— un maxim de absorbție la 1 630—1 650 cm^{-1}, datorat vibrațiilor $\nu_{C=N}$ din sistemul vibrațional —C=N—N— și absorbțiile datorate vibrațiilor ν_{C-N} de la 1 265—1 300 cm^{-1}. Astfel, în domeniul vibrațiilor ν_{C-N} se observă, în general, o deplasare spre frecvențe mai joase a benzii pentru compușii de tip (IV) față de 1,3,5-trifenilpirazolina de referință.

În ceea ce privește domeniul 1 260—1 300 cm^{-1}, se observă apariția a două maxime de absorbție, și anume:

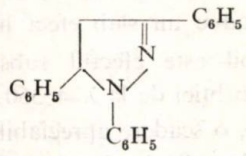
— banda intensă de la 1 265—1 275 cm^{-1}, care suferă slabe deplasări spre valori mai mici ale frecvențelor la substituție cu grupări cu efect +I(CH_3) sau predominant +E(OCH_3). În schimb, prezența halogenilor, cu efect predominant —I, în nucleul benzenic aflat în poziția 3 a heterociclului, face ca

Tabelul 2

ABSORBȚII ÎN SPECTRELE ÎN U V ALE COMPUȘILOR:



(soluții $5 \cdot 10^{-2}$ M în CH_3OH)

Nr. crt.		R	λ_{max}, nm	ε_{max}
1		—	315 (umăr) 355	27 027 66 891
2	—	H	305 350	19 138 32 057
3	—	4-CH_3	305 355	16 666 25 925
4	—	2,4-CH_3	310 345	14 349 21 076
5	—	4-F	305 350	22 477 32 568
6	—	4-Cl	305 365	6 808 16 170
7	—	4-Br	305 364	11 693 21 774
8	—	4-I	302 360	30 882 43 014
9	—	4-OCH_3	307 350	13 839 19 642

maximul de absorbție să rămînă nemodificat, cu excepția substituției cu iod (compusul 7 din tabelul 3);

— maximul de absorbție de la 1 280—1 300 cm^{-1} suferă deplasări mai accentuate în funcție de natura substituenților din nucleul benzenic aflat în poziția 3 a ciclului Δ^2-pirazolinic. Astfel, substituția cu Cl și Br (compușii 5 și 6 din tabelul 3) duce la o deplasare accentuată a absorbției către valori mai mari ale frecvenței în timp ce substituția cu I (compusul 7) determină un efect opus.

Observațiile făcute atît în spectrele de absorbție în IR cît și în cele electronice în UV indică, în general, o comportare deosebită a compusului de tip (IV) substituit cu I în nucleul aromatic din poziția 3 a ciclului pirazolinic, de altfel singurul dintre pirazolinele substituite din acest studiu care nu prezintă fluorescență. Datele sînt concordante și cu indicațiile din literatură privind derivați pirazolinici asemănători, la care se semnalează cazuri de stingere a fluorescenței la substituția cu iod.

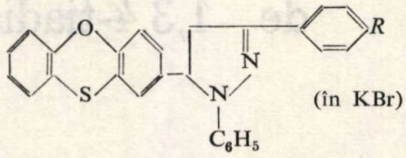
Concluzii

În această lucrare, s-a prezentat sinteza și studiul unor proprietăți ale unui număr de 8 noi 1,3-difenil-5-(2-fenoxatiinil)-Δ^2-pirazoline substituite, dintre care 7 prezintă fluorescență.

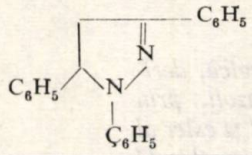
S-a investigat prin metode fizice legătura dintre natura substituenților din nucleul aromatic grefat în poziția 3 a ciclului pirazolinic și proprietățile acestor substanțe.

Tabelul 3

ABSORBȚII ÎN SPECTRELE ÎN I R ALE COMPUȘILOR



(în KBr)

Nr. crt.		R	$\nu_{C=N}$, cm^{-1}	$\nu_{C=N}$, cm^{-1}
1		—	1 275 (*i*); 1 290 (*m*)	1 650
2	—	H	1 275 (*i*); 1 295 (*m*)	1 630
3	—	4-CH_3	1 270 (*i*); 1 290 (*m*)	1 630
4	—	2,4-CH_3	1 270 (*i*); 1 290 (*m*)	1 640
5	—	4-F	1 275 (*i*); 1 290 (*m*)	1 630
6	—	4-Cl	1 275 (*i*); 1 300 (*m*)	1 630
7	—	4-Br	1 275 (*i*); 1 300 (*m*)	1 650
8	—	4-I	1 270 (*i*); 1 285 (*m*)	1 640
9	—	4-OCH_3	1 265 (*i*); 1 295 (*m*)	1 630

Bibliografie

1. KNORR, L., Ber. **21**, 1888, p. 1 210.
2. * * * „Methoden der Organischen Chemie", ed. Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag – Stuttgart, 1967, **10**/2, p. 604.
3. WAGNER, A., SCHELLHAMMER, C. V. și PETERSEN, S., Angew. Chem. **78**, 1966, p. 769.
4. PREJMEREANU, I. și CÎMPEANU, I., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 10.1985, p. 894.
5. KAUFMAN, F. B. și ENGLER, E. M., J. Amer. Chem. Soc. **101**, 1979, p. 547.
6. WILEY, R. H., JARBOE, C. H. și HAYES, F. N., J. Org. Chem. **23**, 1958, p. 732.
7. BRODERICK, E. și LOSHACK, S., Brevet S.U.A., nr. 2 985 593, 1961.
8. GREKOV, A. P., KUTSYNA, L. M. și VERKHOVTSEVA, E. T., Brevet U.R.S.S. nr. 141569, 1961.
9. SANDLER, S. R., LOSHACK, S., BRODERICK, E. și TSON, K. C., J. Phys. Chem. **66**, 1962, p. 404.
10. BODFORSS, S., Ber. **49**, 1916, p. 2 810.
11. RAIFORD, L. C. și HILL, E. L., J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 174.
12. RAIFORD, L. C. și MANLEY, R. H., J. Org. Chem. 5, 1940, p. 594.
13. CROMWELL, N. H. și HVEKSEMA H., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 716.
14. CROMWELL, N. H., BARKER, N. G., WANKEL, R. A., VANDERHORST, P. J., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 1 047.
15. CROMWELL, N. H. și MOHRBACHER, R. J., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 6 252.
16. NEUNHOEFFER, O. și ROSAHL, O., Ber., **86**, 1953, p. 226.
17. HAYES, F. N., HÄUSBÜRG, E., NIELSEN, J. T., CALLAHAN, P. X. și McSELLERS, J. Org. Chem. **23**, 1958, p. 732.
18. SANDLER, S. R. și TSON, K. C., J. Chem. Phys. **39**, nr. 4, 1963, p. 1 062.
19. * * *Brevet Japonia, nr. 20237, 1963; cf. Chem. Abstr. **60**, 1964, P 2945 d.
20. TSUCKERMAN, S. V., NICKITCHENKO, V. M., BULAI, A. I. și LAVRUSHIN, V. F., Khim. Geterosikl. Soedin, **1**, 1969, p. 114.
21. ORLOV, V. D., AZIZ, M. A., SAFRAN, A. T. și ASOKA, P. K., Khim. Geterosikl. Soedin, **7**, 1984, p. 965.
22. WERENHOEFFER, O. și ROSAHL, D., Chem. Ber., **86**, 1953, p. 226.
23. WERENHOEFFER, O. și UBRICH, H., Chem., Ber., **88**, 1955, p. 1 123.
24. STUMF, H. R., BEHMENBURG, H., WENGEBAUER, W., SÜS, O. și TOMANEK, M., Brevet R.F.G., nr. 1060713, 1959, cf. Chem. Abstr. **55**, 1961, P 20736c-g.
25. LAVRUSHIN, V. F., TSUKERMAN, S. V., BURYAKOVSKAYA, E. G. și VINETSKAYA, I. M., Prom. Khim. Reaktivov, **8**, 1967, p. 77.
26. PEREYASLOVA, D. G., BONDARENKO, V. E. și KRASOVITSKI, B. M., Khim. Geterosikl. Soedin, **1**, 1969, p. 114.
27. * * *Brevet R.F.G., nr. 1923702, 1970.
28. POPA, E., MAIOR, O. și GUȚĂ, E., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 6, 1987, p. 475.
29. PRAGST, F. și SIEFKE, B., J. pr. Chem. **315**, 1973, p. 549.
30. SAVRAN, A. T. și ASOKA, P. K., Khim. Geterosikl Soedin. **7**, 1984, p. 965.
31. KUTULIYA, L. A., SHEVCHENKO, A. E. și SUROV, IU. N., Khim. Geterosikl. Soedin. **2**, 1975, p. 250.
32. KRASOVITSKI'I, B. M., Khim. Geterosikl. Soedin, **5**, 1985, p. 584.

Intrat în redacție: 4.XII.1986

CONSTANTIN CIUGUREANU
VALERIU ŞUNEL
CONSTANTIN BUDEANU

Sinteze de azotiperite cu suport de 1,3,4-tiadiazoli-2,5-disubstituiţi

C Z. 547.789

Au fost sintetizate substanţe noi, cu potenţială activitate biologică, derivate de la 2-fenilamino-5-(p-clor-o-hidroxi)-fenil-1,3,4-tiadiazoli, prin reacţia cu di- şi tris-(β-cloretil)-amina, γ-clorpropilenoxid, acid şi ester al acidului monocloracetic etc. Substanţele obţinute conţin în moleculă mai multe grupări bioactive, care pot funcţiona atît ca alchilanţi, cît şi ca antimetaboliţi.

New substances have been synthesized, with potential biological activity, derived from 2-phenylamino-5-(p-chlorine-o-hydroxy)-phenyl-1,-3,4-thiadiazoles, by the reaction with di-and tri-(β-chloroethyl)-amine, γ-chloropropyleneoxide, an acid and an ester of the monochloroacetic acid etc. The obtained substances contain several bioactive groups in their molecule, which act as alkylating or antimetabolic agents.

Были синтезированы новые вещества, с потенциальной биологической активностью, производные 2-фениламино-5-(п-хлор-о-гидрокси)-фенил-1,3,4-тиадиазолов, реакцией с ди- и трис-(β-хлорэтил)-амином, γ-хлорпропиленоксидом, монохлоруксусной кислотой и ее эфиром и т.д., Полученные вещества содержат в молекуле несколько биоактивных группировок, способных выступать в роли как алкилантов, так и антиметаболитов.

Activitatea farmacologică a heterociclului tiadiazolic şi a compuşilor care conţin în moleculă gruparea di-(β-cloretil)-amină este cunoscută. O gamă largă de substanţe medicamentoase, în molecula cărora se află heterociclul 1,3,4-tiadiazolic, manifestă acţiune antiinflamatoare [1], hipotensivă [2, 3], citostatică [4—6] etc.

Pe de altă parte, gruparea di-(β-cloretil)-amină este una dintre cei mai activi agenţi alchilanţi [7, 8]. Substanţele care conţin în molecula lor această grupare manifestă o activitate anticanceroasă semnificativă [9], explicată, de unii autori, prin capacitatea acesteia de a alchila anumite componente celulare (amine, alcooli etc.), din celula biologică bolnavă, oprind astfel dezvoltarea exacerbată a proceselor chimice. Utilizarea, în terapia cancerului, a compuşilor chimici care au în moleculă gruparea di-(β-cloretil)-amină este, însă, limitată de toxicitatea mare a acesteia. Diminuarea toxicităţii se poate realiza prin grefarea grupării di-(β-cloretil)-amină pe diferite suporturi organice, active biologice, lipsite de toxicitate [10—13].

Mulţi dintre agenţii alchilanţi cu potenţială activitate citostatică au gruparea di-(β-cloretil)-amină grefată pe heterocicli activi biologic. De G r a n şi G o o d m a n obţin derivaţi de di-(β-cloretil)-amină ai indolilalaninei [14], iar P e t t i t şi S e t t e p a n i ai ftalimidei, benzoizotiazolinei şi oxoindolinei [15].

În această lucrare se prezintă sinteza unor di-(β-cloretil)-amine cu suport de 1,3,4-tiadiazol-2,5-disubstituit.

Partea experimentală

2-Arilamino-5-(p-clor-o-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazolii (1a, 1b, 1c) au fost obţinuţi din 1-tiocarbanilidoformil-4-ariltiosemicarbazidele corespunzătoare, prin ciclizare, în mediu acid [16].

2-Fenilamino-5-{p-clor-o-[di-(β-cloretil)-aminoetiloxi-]; fenil}-1,3,4-tiadiazolul (3a) a rezultat prin două variante.

1. Într-un balon, prevăzut cu refrigerent ascendent, se dizolvă, în 35 ml alcool etilic anhidru, 0,4 g (0,01 moli), hidroxid de sodiu, peste care se adaugă 3,035 g (0,01 moli) 2-fenilamino-5-(*p*-clor-*o*-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol. Se agită 5 min pînă la dizolvarea completă a tiadiazolului. În soluţia obţinută, răcită în baie de gheaţă, se adaugă treptat 2,05 g tris-(β-cloretil)-amină, bază liberă, în soluţie eterică. Se încălzeşte treptat, la 40—45°C, timp de o oră, după care se lasă la temperatura camerei încă 2 ore. Clorura de sodiu, rezultată din reacţie este îndepărtată prin filtrare. Produsul, separat prin precipitare cu eter etilic şi cloroform, este filtrat, spălat cu apă şi eter, recristalizat din alcool. Rezultă o substanţă cristalizată, galbenă-deschis, care se

Dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, dr. chim. VALERIU ŞUNEL şi prof. dr. doc. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

topeşte cu descompunere la 112°C, insolubilă în apă şi eter, solubilă în alcool şi acetonă. În acelaşi mod au fost obţinuţi şi compuşii (3b) şi (3c). Randament 64—68 %.

2. Într-un balon, prevăzut cu refrigerent de reflux, se introduc, în 50 ml dioxan, 0,01 moli piridină, 4,105 g (0,01 moli) 2-fenilamino-5-[*p*-clor-*o*-(β-bromoetiloxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol şi 1,42 g (0,01 moli) di-(β-cloretil)-amină dizolvată în eter etilic. Se încălzeşte la reflux 4 ore. La începutul încălzirii se elimină eterul. Din soluţia obţinută se precipită cu eter şi cloroform o substanţă galbenă-deschis, care după recristalizare din alcool se topeşte la 112°C, cu descompunere. Randament 59 %.

*2-Fenilamino-5-[*p-*clor*-o-*(β-brometil-oxi)-fenil]-1,3, 4-tiadiazol (4a).* În 40 ml alcool etilic, se introduc 0,4 g hidroxid de sodiu şi 3,035 (0,01 moli) 2-fenilamino-5-(*p*-clor-*o*-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol. Se agită 5 min. Se adaugă 0,01 moli 1,2-dibrometan. Se încălzeşte la reflux, timp de 2 ore, după care se filtrează, şi din soluţia limpede se precipită cu eter etilic un produs solid, care după spălare cu apă şi eter este recristalizat din alcool. Randament 76 %.

2-Fenilamino-5-[p-*clor*-o-*(2',3'-propilenoxidoxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol (5a).* În 50 ml dioxan anhidru s-au introdus 0,01 moli 2-fenilamino-5-(*p*-clor-*o*-hidroxi)-fenil-1,3,4-tiadiazol şi 0,01 moli hidroxid de sodiu. Se agită cîteva minute pînă la dizolvarea completă a tiadiazolului. Se adaugă 0,011 moli γ-clorpropilenoxid şi se încălzeşte la reflux timp de 1,5 ore. După filtrarea clorurii de sodiu rezultate din reacţie, se precipită cu eter anhidru un produs cristalin, maro-deschis, care după recristalizare din acetonă se topeşte la 194°C. Randamentul pentru compuşii (5a), (5b) şi (5c) obţinuţi în acest mod variază între 42 şi 50 %.

2-Fenilamino-5-{[p-*clor*-o-*[di-(β-cloretil)-amino-2'-hi-droxipropiloxi]-fenil}-1,3,4-tiadiazol (6a).* La 0,01 moli 2-fenilamino-5-[*p*-clor-*o*-(2',3'-propilenoxidoxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol, dizolvat în 50 ml dioxan anhidru, se adaugă, la rece, treptat, 0,01 moli di-(β-cloretil)-amină. Se încălzeşte sub agitare, la 70°C, timp de 4,5 ore. Prin precipitare în eter şi cloroform s-a separat un produs solid, cristalin, maro-deschis, care după recristalizare din acetonă se topeşte la 143°C. Asemănător au fost sintetizaţi şi compuşii (6 b) şi (6 c). Randament 45—53 %.

*2-Fenilamino-5-[*p-*clor*-o-*(carboximetiloxi)-fenil]-1, 3,4-tiadiazol (7a).* La suspensia a 3,035 g (0,01 moli) 2-fenilamino-5-(*p*-clor-o-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol în 50 ml alcool etilic, se adaugă 0,41 g hidroxid de sodiu. Se agită 5 min. Se adaugă treptat soluţia sării de sodiu a acidului monocloracetic, obţinută prin neutralizarea a 0,95 g (0,01 moli) acid monocloracetic cu 0,4 g hidroxid de sodiu, în 20 ml alcool etilic şi 5 ml apă. Se încălzeşte la 45°C, timp de 1,5 ore, după care se aduce cu acid clorhidric la *p*H = 6,7—7,0. Se filtrează. Filtratul este concentrat prin evaporare la presiune scăzută şi din el se precipită cu cloroform o substanţă albă, cu p.t. = 169°C, solubilă în soluţie de bicarbonat de sodiu. Randament 78 %.

2-Fenilamino-5-{p-*clor*-o-*[di-(β-cloretil-amino)-etil-carboxi-metil-oxi]-fenil}-1,3,4-tiadiazol (8a).* În 50 ml alcool etilic se adaugă 3,835 g (0,01 moli) sare de sodiu a 2-fenilamino-5-[*p*-clor-*o*-(carboximetiloxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol (7a) şi, treptat, la rece (baie de gheaţă) 2,045 g (0,01 moli) tris-(β-cloretil)-amină în soluţie eterică. Se agită şi se încălzeşte treptat. După îndepărtarea eterului se continuă încălzirea la 40°C timp de o oră, apoi se lasă la temperatura camerei încă o oră. Se filtrează. Din filtratul răcit, treptat separă, în timp, un precipitat alb-gălbui, care se topeşte, după spălare în apă şi acetonă, la 119°C. În acelaşi mod au fost sintetizaţi şi compuşii (8 b) şi (8 c). Randament 64—68 %.

*2-Fenilamino-5-[*p-*clor*-o-*(metilcarboximetilen-oxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol (9a).* La suspensia obţinută din 3,035 g 2-fenilamino-5-(*p*-clor-*o*-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol şi 70 ml alcool metilic se adaugă, sub agitare, o soluţie obţinută din 0,24 g sodiu metalic şi 20 ml alcool metilic anhidru. După dizolvarea completă a tiadiazolului se adaugă 1,09 g ester metilic al acidului monocloracetic. Se încălzeşte la reflux 1,5 ore şi apoi se filtrează. La filtrat se adaugă 100 ml benzen şi se agită cîteva minute. Stratul de benzen este separat, uscat pe $MgSO_4$ anhidru şi distilat la vid. Reziduul este recristalizat din tetraclorură de carbon. Substanţa este albă şi se topeşte la 175°C. Randament 85 %.

2-Fenilamino-5-{p-*clor*-o-*[di-(β-cloretil)-aminoacetil oxi]-fenil}-1,3,4-tiadiazol (10).* În 30 ml dioxan anhidru, se adaugă 3,755 g compus (9) şi 1,44 g di-(β-cloretil)-amină, bază liberă, în eter. Amestecul este refluxat timp de 8 ore. Dioxanul este îndepărtat prin distilare la presiune scăzută, iar reziduul este recristalizat din benzen la cald. Substanţa este alb-gri, cu p.t. = 136°C. Randament 53 %.

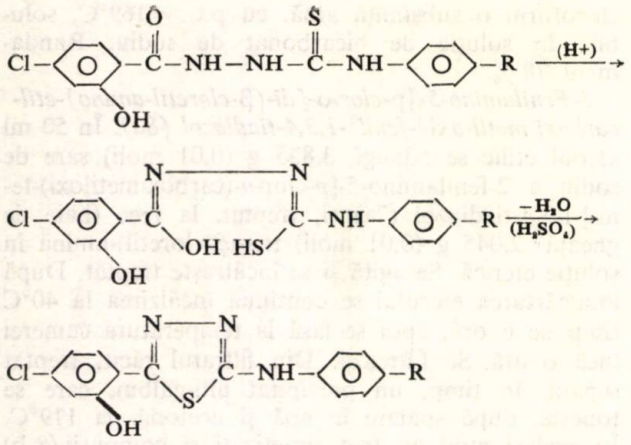
Rezultate şi discuţii

Bioactivitatea substanţelor cu acţiune farmacodinamică este rezultatul interacţiunii acestor substanţe sau a fragmentelor rezultate din scindarea lor, sub acţiunea factorilor biochimici, cu substanţe din substratul biologic.

Sinteza şi studiul unei game largi de compuşi chimici care conţin în moleculă grupări bioactive va permite stabilirea unei corelaţii structură-activitate biologică.

La sintezele prezentate în lucrările anterioare [21—23] se adaugă, prin studiul prezentat, sinteza unor compuşi care conţin în moleculă, alături de heterociclul 1,3,4-tiadiazolic, gruparea di-(β-cloretil)-amină grefată, în diferite moduri, pe un nucleu aromatic din cadrul substratului.

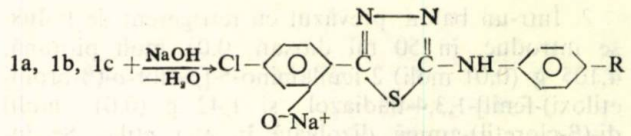
În acest scop au fost sintetizaţi, mai întîi, derivaţi de 1,3,4-tiadiazol prin deshidratarea aciltiosemicarbazidelor corespunzătoare, în prezenţa acidului sulfuric concentrat [16]:



1a R = H
b R = CH_3
c R = OCH_3

Hidroxilul fenolic prezent în molecula 1,3,4-tiadiazolului permite introducerea grupării di-(β-cloretil)-amină, cu uşurinţă, prin intermediul unui oxigen eteric. Ataşarea grupării alchilante prin puntea eterică este interesantă, prin faptul că aceasta uşurează scindarea moleculei în organism, cu eliberarea fragmentului alchilant, printr-o reacţie de acidoliză specifică.

Prin dizolvarea 1,3,4-tiadiazolilor în soluţie alcoolică de hidroxid de sodiu sau alcooxid de sodiu, au fost obţinute sărurile de sodiu (2a, b, c), care, tratate cu diverşi reactanţi, conduc la o serie de produşi noi, nesemnalaţi în literatură:



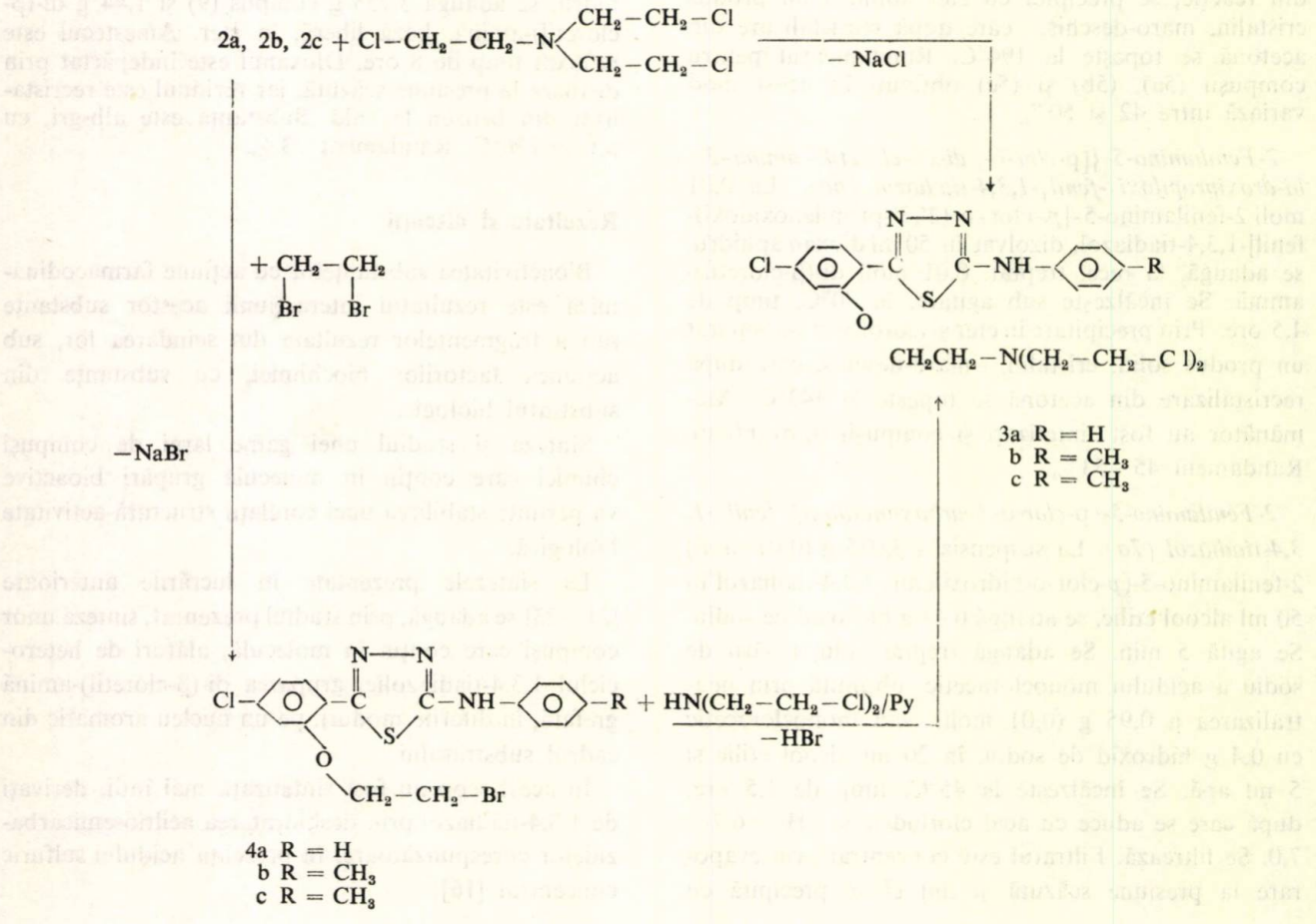
2a R = H
b R = CH_3
c R = OCH_3

Astfel, prin reacţia sărurilor de sodiu de tip (2) cu tris-(β-cloretil)-amina, s-au obţinut derivaţi de 2-arilamino-5-{*p*-clor-*o*-[di-(β-cloretil)-aminoetiloxi]-fenil}-1,3,4-tiadiazol (compuşii 3a, 3b, 3c).

Pentru a evita reacţiile secundare care se pot produce la alţi centri activi din molecula de tiadiazol, s-au dozat exact cantităţile de reactanţi.

Analiza chimică cantitativă şi cea spectrală în IR şi RMN, ca şi randamentul bun cu care s-au obţinut produşii puri dovedesc că reacţia se petrece cantitativ la centrul nucleofil de reacţie din molecula sării de sodiu, care este oxigenul purtător de sarcină negativă provenit din hidroxilul fenolic.

Compuşii obţinuţi sînt cristalizaţi, au temperaturi de topire fixe, deci sînt compuşi unitari:



3a R = H
b R = CH_3
c R = CH_3

4a R = H
b R = CH_3
c R = CH_3

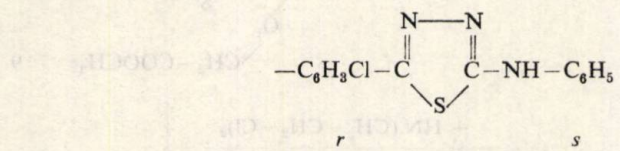
Aceiaşi compuşi, (3), au fost obţinuţi şi pe o altă cale.

Făcînd să reacţioneze sărurile de sodiu ale tiadiazolilor (2a, 2b, 2c) cu 1,2-dibrometan, s-au obţinut derivaţii 2-arilamino-5-[*p*-clor-*o*-(β-brometiloxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol (4a, 4b, 4c).

Compuşii (4) sînt cristalini, insolubili în apă, eter, benzen, solubili în alcool la cald.

Prin reacţia lor cu di-(β-cloretil)-amină, în dioxan anhidru, în prezenţa piridinei, s-au obţinut, de asemenea, compuşii (3).

Temperatura de topire, analiza chimică (tabelul 1) şi spectrală în IR şi RMN confirmă faptul că pe ambele căi s-au obţinut aceiaşi compuşi, compuşii cu structura (3). Pentru compusul (3a), spectrele în IR şi RMN confirmă structura propusă:



IR (KBr): 760 cm^{-1} — $\nu_{CH\ arom.}$; 760 cm^{-1} — $\nu_{C-Cl\ arom.}$;

656 cm^{-1} — $\nu_{C-Cl\ alif.}$; 2930 cm^{-1} — $\nu_{CH\ alif.}$;

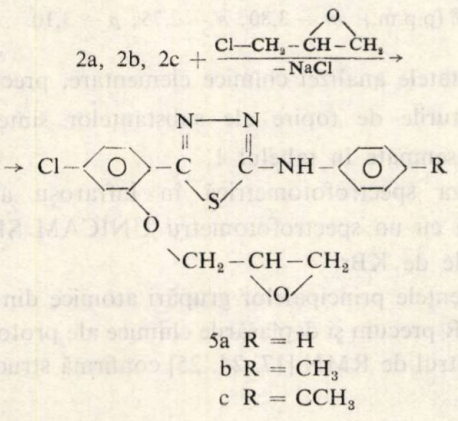
1 220 cm^{-1} — $\nu_{C-O-C\ arom.}$

RMN $\delta_{(p.p.m.)}$: m — 3,05; n — 2,79; q — 2,79;

p — 3,37; r — 7,27; s — 6,56 — 7,25.

Spectrul de RMN a fost efectuat în DMSO, la 150°C, cu un aparat JEOL cu frecvenţa de 60 MHz.

Printre agenţii alchilanţi se numără şi epoxizii. Inelul epoxidic este vulnerabil la acţiunea multor agenţi chimici din mediul biologic, putînd astfel bloca anumite reacţii nedorite la nivelul celulei vii. Din reacţia sărurilor de sodiu (2), cu γ-clor-propilenoxid, au rezultat compuşii 2-arilamino-5-[*p*-clor-*o*-(2′,3′-propilenoxidoxi)-fenil]-1,3,4-tiadiazol (5a, 5b, 5c):



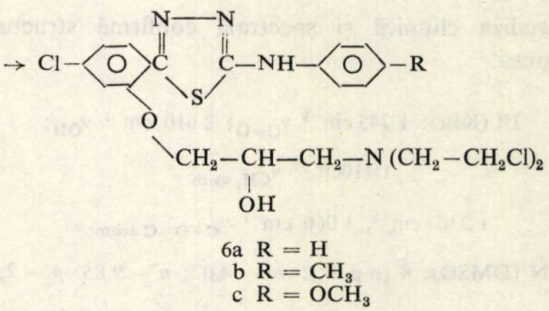
5a R = H
b R = CH_3
c R = CCH_3

IR (KBr): ν_{-CH-CH_2} (O): 825 cm^{-1}, 910 cm^{-1}, 2 950 cm^{-1}.

2 840 cm^{-1} $\nu_{CH_2\ asim.}$: 2 930 cm^{-1} $\nu_{CH_2\ sim.}$

RMN (DMSO): 2,42 p.p.m.; 2,97 p.p.m.

Inelul oxiranic din compuşii (5) a fost deschis cu di-(β-cloretil)-amină, obţinîndu-se astfel, în dioxan anhidru, 2-arilamino-5-{*p*-clor-*o*-[di-(β-cloretil)-amino-2′-hidroxipropil-oxi]-fenil}-1,3,4-tiadiazol (6a, 6b, 6c), compuşi care, pe lîngă gruparea alchilantă di-(β-cloretil)-amină, conţin şi o grupare hidroxil, care poate influenţa pozitiv comportarea lor în mediu biologic:



6a R = H
b R = CH_3
c R = OCH_3

Reacţia de deschidere a ciclului oxiranic substituit este regioselectivă.

Aminele secundare, în condiţiile în care s-a efectuat reacţia, deschid heterociclul epoxidic substituit în poziţia γ cu grupări atrăgătoare de electroni, cu formare de alcool secundar [18—20].

Structura propusă este confirmată de analiza spectrală în IR şi RMN.

IR (KBr): 1 100 cm^{-1} $\nu_{>CH-OH}$; 3 020 cm^{-1} $\nu_{CH\ arom}$;

1 620 cm^{-1} $\nu_{C=N}$; 835 cm^{-1} δ_{CH}; 675 cm^{-1} $\nu_{C-Cl\ alif}$

RMN (DMSO): $-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-N(CH_2-CH_2-Cl)_2$;

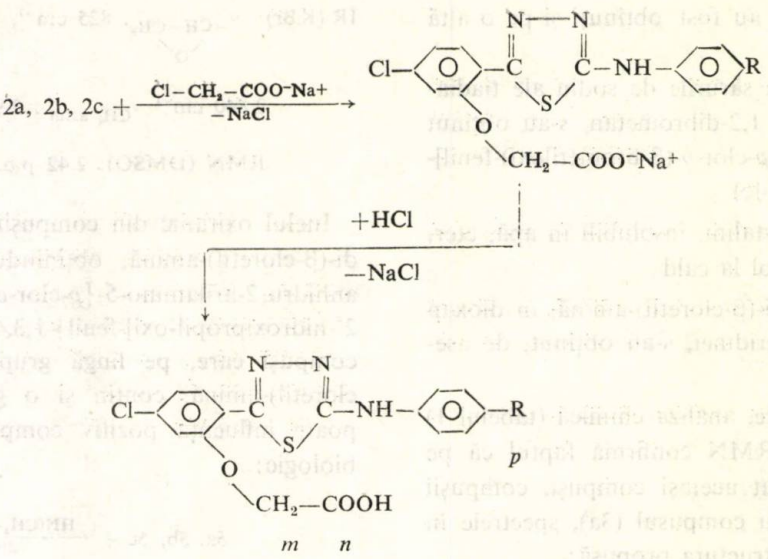
p q n m

δ (p.p.m.): m — 3,05; n — 2,80; p — 3,42; q — 1,98; pentru celelalte grupări:

6,70—7,15; 7,25 etc.

Pentru grefarea pe substratul tiadiazolic a unei grupări acide, s-au tratat sărurile de sodiu (2) cu sarea de sodiu a acidului monocloracetic, în alcool etilic.

Produşii obţinuţi au fost trataţi cu acid clorhidric pînă la neutralizare. S-au preparat astfel compuşii (7a, 7b, 7c):



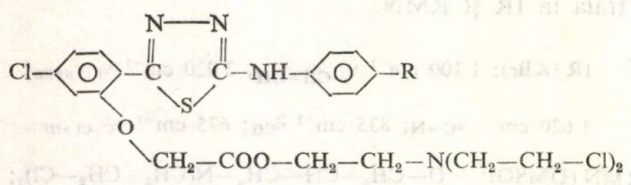
7a R = H
b R = CH_3
c R = OCH_3

Analiza chimică şi spectrală confirmă structura propusă.

IR (KBr): 1 745 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 2 610 cm^{-1} ν_{OH}; 1 410 cm^{-1} $\nu_{CH_3\ asim}$; 1 230 cm^{-1}, 1 060 cm^{-1} $\nu_{C-O-C\ arom.}$

RMN (DMSO): δ (p.p.m.): m — 4,02; n — 9,85 p — 2,30 (pentru compusul 7b); p — 3,80 (compusul 7c).

Din reacţia sărurilor de sodiu ale compuşilor (7a, 7b, 7c) cu tris-(β-cloretil)-amină, au rezultat noi substanţe organice care au gruparea alchilantă grefată pe substratul tiadiazolic, sub formă de ester (8a, 8b, 8c):



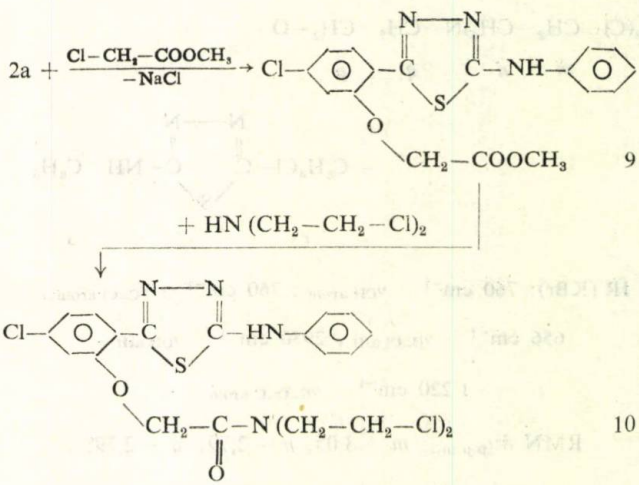
8a R = H
b R = CH_3
c R = OCH_3

IR (KBr): 1 752 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 2 870 cm^{-1}, 2 970 cm^{-1} ν_{CH}; 1 450 cm^{-1}, 1 380 cm^{-1} $\delta_{CH\ alif}$; 1 240 cm^{-1} ν_{C-O-C} etc.

RMN (DMSO): $-O-\underset{m}{CH_2}-COO-\underset{n}{CH_2}-\underset{p}{CH_2}-N(\underset{q}{CH_2}-\underset{r}{CH_2}-Cl)_2$

δ (p.p.m.): m — 3,85; n — 4,05; p — 2,45; q — 2,80; r — 3,15.

Făcînd să reacţioneze sarea de sodiu (2a) cu esterul metilic al acidului monocloracetic, s-a obţinut substanţa (9), care prin reacţie cu di-(β-cloretil)-amină conduce la amida substituită (10):



Gruparea amidă substituită este prezentă şi în substratul biologic (proteine etc.), astfel că 2-fenil-amino-5-{*p*-clor-*o*-[di-(β-cloretil)-aminoacetiloxi]-fenil}-1,3,4-tiadiazolul (10), avînd în moleculă partea aceasta comună cu substratul, va fi, probabil, mai uşor acceptat de acesta:

IR (KBr): 1 180 cm^{-1}, 1 110 cm^{-1} ν_{C-O-C}; 1 645 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; etc.

RMN: $-O-\underset{m}{CH_2}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(\underset{n}{CH_2}-\underset{p}{CH_2}-Cl)_2$

δ (p.p.m.): m — 3,80; n — 2,75; p — 3,10.

Rezultatele analizei chimice elementare, precum şi temperaturile de topire ale substanţelor sintetizate sînt consemnate în tabelul 1.

Analiza spectrofotometrică în infraroşu a fost realizată cu un spectrofotometru UNICAM SP-200, în pastile de KBr.

Frecvenţele principalelor grupări atomice din spectrul în IR precum şi deplasările chimice ale protonilor, din spectrul de RMN [17, 24, 25] confirmă structurile propuse.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE LA COMPUŞII (3)—(10).

Comp.	Formula mol.	t.t. °C	C, %		N, %		H, %	
			calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
3a	$C_{20}H_{21}N_4OCl_3S$	112	50,90	51,19	11,87	12,04	4,45	4,72
3b	$C_{21}H_{23}N_4OCl_3S$	121	51,90	52,30	11,53	11,95	4,73	4,89
3c	$C_{21}H_{23}N_4O_2Cl_3S$	134	50,24	50,61	11,16	11,33	4,58	4,91
4a	$C_{16}H_{13}N_3OClBrS$	167	46,77	47,02	10,23	10,58	3,16	3,56
4b	$C_{17}H_{15}N_3OClBrS$	172	48,05	48,42	9,89	10,03	3,53	3,87
4c	$C_{17}H_{15}N_3O_2ClBrS$	177	46,31	46,67	9,53	9,91	3,40	3,92
5a	$C_{17}H_{14}N_3O_2ClS$	194	56,74	57,13	11,68	11,98	3,89	4,13
5b	$C_{18}H_{16}N_3O_2ClS$	189	57,83	58,09	11,24	11,57	4,28	4,66
5c	$C_{18}H_{16}N_3O_3ClS$	168	55,45	55,83	10,78	11,12	4,10	4,49
6a	$C_{21}H_{23}N_4O_2Cl_3S$	143	50,25	50,47	11,16	11,49	4,58	4,92
6b	$C_{22}H_{25}N_4O_2Cl_3S$	151	51,21	51,55	10,86	11,12	4,85	5,17
6c	$C_{22}H_{25}N_4O_3Cl_3S$	149	49,67	49,91	10,53	10,93	4,70	5,09
7a	$C_{16}H_{12}N_3O_3ClS$	169	53,11	53,47	11,61	11,92	3,31	3,63
7b	$C_{17}H_{14}N_3O_3ClS$	178	54,32	54,68	11,18	11,45	3,72	3,97
7c	$C_{17}H_{14}N_3O_4ClS$	183	52,10	52,41	10,72	11,02	3,57	3,89
8a	$C_{22}H_{25}N_4O_3Cl_3S$	119	49,85	51,21	10,57	10,72	4,72	4,99
8b	$C_{23}H_{27}N_4O_3Cl_3S$	125	50,78	51,07	10,30	10,55	4,96	5,23
8c	$C_{24}H_{27}N_4O_4Cl_3S$	137	49,33	49,65	10,00	10,34	4,82	5,19
9	$C_{17}H_{14}N_3O_3ClS$	175	54,32	54,72	11,18	11,53	3,72	3,99
10	$C_{20}H_{19}N_4O_2Cl_3S$	136	49,43	49,80	11,53	11,81	3,91	4,28

Concluzii

Au fost sintetizate şi caracterizate fizico-chimic noi substanţe care conţin în moleculă mai multe grupări bioactive. Plecînd de la o serie de derivaţi de 1,3,4-tiadiazoli substituiţi în poziţia (5), cu un nucleu aromatic care conţine în orto o grupare hidroxil, s-au obţinut mai multe substanţe noi, prin grefarea unor agenţi alchilanţi, cum ar fi, di-(β-cloretil)-amina, propilenoxidul şi alţii, prin intermediul hidroxidului fenolic.

Structurile propuse sînt confirmate de rezultatele analizei chimice şi spectrale, IR şi RMN.

Bibliografie

1. KLOSA, Y., Arsch. Pharm., 1, nr. 12, 1954, p. 287.
2. SCHMIDT, H., Therapie, **22**, 1967, p. 547.
3. COWLEY, J., C.A., **69**, 1964, 582 f—e.
4. CIOTTI, N., Cancer Res., 20, 1960, p. 1195.
5. HUMPHREY, S. R., Cancer Res., 22, 1962, p. 483.
6. PLATONOVA, G. N., C.A., 60, 1964, 10106.
7. BERGEL, F. şi STOCK, A., J. Chem. Soc., 4563, 1957.
8. PAULINKONIS, A. A., KARPAVICIUS, J., K. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Kim. Nauk, 1969, p. 133.
9. PAUŞKAREVA, V. Z., LARIONOV, F. L., ALFAEVA, V. E. şi KRUPENOVA, V. L., Zhur. Obshchei Kim., **33**, 1963, p. 3 379.
10. SKODINSKAIA, N.E., EGUJIUSKAIA, V.P., VASINA, O. S ., Zhur. Obshchei Kim., **32**, 1966. p. 1 205.
11. ALEXEEVA, L. V., PUŞKAREVA, Z. V., DIULDINA, S. N., Zhur. Obshchei Kim., 33, 1963, p. 3 145.
12. BUDEANU, C. H., ŞUNEL, V., An. şt. Univ. Iaşi, s. Ic, **18**, f. 2, 1972, p. 183.
13. BUDEANU, C. H. şi DRUŢĂ, I., An. şt. Univ. Iaşi, s.Ic, **14**, f. 2, 1968, p. 143.
14. DeGRAW, J. şi GOODMAN, L., J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 1 728.
15. PETTIT, R. G. şi SETTEPANE, A. J., J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 1 714.
16. BUDEANU, C. H., IORGA, T. şi CIUGUREANU, C., Rev. Chim., (Bucureşti) **30**, nr. 12. 1979, p. 1 159.
17. KAZIŢINA, L. A. şi KUPLETSKAIA, N. B., ,,Primenenie UF, IKi NMR spectroscopi v organiceskoi himii", Vitşaia şcola, Moscova, 1971.
18. BOYD, D. R., H. KNOWLTON, A. S., j. Chem. Soc., 1909, p. 1 803.
19. CASTRO, S. J. şi NOLLER, C. R., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 203.
20. POLLARD, C. B. şi WICKER, T. H., Patent S.U.A., 2575122, 1950.
21. CIUGUREANU, C., SUNEL, V. şi BUDEANU, C. H., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 11, 1979, p. 1 073.
22. CIUGUREANU, C., ŞUNEL, V. şi BUDEANU, C. H., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 11, 1985, p. 990.
23. CIUGUREANU, C., ŞUNEL, V. şi BUDEANU, C. H., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 10, 1986, p. 855.
24. BATTERHAM, T. J., NMR spectra of simple heterocycles, Intercience Publications, New York, 1973.
25. AVRAM, M. şi MATEESCU, GH. D., ,,Spectroscopia în infraroşu", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 8.XII.1986

recenzii

J. S. KANWAR, M. S. MUDAHAR: „Fertilizer Sulfur and Food Production". **Sulful ca angent de fertilizare şi producţia alimentară.** Martinius Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, Olanda, 1986, 247 pag.

Agentul de fertilizare constituie o componentă vitală a strategiei de dezvoltare a producţiei alimentare. Creşterea rapidă a populaţiei, însoţită de accentuarea deficitului alimentar în multe ţări tropicale ale Asiei, Africii şi Americii Latine reclamă din partea factorilor răspunzători acordarea unei atenţii sporite acelor aspecte ale fertilizării solului ce au fost neglijate pînă în prezent, deci care, într-un viitor nu prea îndepărtat, pot genera efecte economice dezastruoase. Sulful ca agent de fertilizare intră în această categorie. În agricultură, sulful are multe utilizări, dintre care următoarele patru sînt mai importante:

— poate fi utilizat ca amendament în ameliorarea solurilor saline, calcaroase sau a solurilor caracterizate printr-o permeabilitate scăzută, precum şi pentru îmbunătăţirea calităţii apelor de irigaţie;

— constituie un agent de nutriţie pentru plante, corectînd deficitul în sulf, determinînd creşterea cantitativă şi ameliorînd calitatea recoltelor;

— ca agent chimic, sulful determină creşterea aciditătii rocilor fosfatoase; se utilizează la fabricarea acidului fosforic, a fertilizatorilor cu fosfor, a sulfatului de amoniu etc;

— sulful se utilizează la obţinerea pesticidelor, inclusiv a fungicidelor.

Pînă nu de mult, aceste probleme erau considerate ca fiind de mai mică importanţă, datorită caracteristicilor agriculturii practicate în perioada respectivă. Ploaia, apele de irigaţii şi cele cîteva îngrăşăminte cu sulf utilizate constituiau sursele capabile să asigure necesarul de sulf. În ultimii 30 de ani, ca urmare, pe de o parte, a trecerii la culturi intensive, de o mai mare diversitate şi a utilizării îngrăşămintelor fără sulf, iar pe de altă parte ca urmare a intrării în vigoare a normelor de protecţie a mediului care limitează evacuările de sulf sau compuşi cu sulf, deficitul în sulf al solului s-a mărit considerabil.

Volumul recenzat prezintă o analiză cuprinzătoare a tuturor aspectelor de natură tehnică şi economică ce caracterizează legătura dintre sulf ca agent de feritilizare şi producţia alimentară. El a fost redactat pe baza unui studiu efectuat de către cei doi autori în cadrul Centrului Internaţional de Dezvoltare a Fertilizatorilor (IFDC) în perioada 1982—83, concluziile acestui studiu fiind deja publicate în cadrul Buletinului Tehnic nr. 27 al IFDC. Obiectivul principal al studiului a fost acela de a analiza importanţa economică a sulfului în industria fertilizatorilor, industria alimentară, şi în sectorul agricol al ţărilor tropicale.

În acest context, cele zece capitole ale volumului urmăresc aspecte ca:

1. Analiza în perspectivă a problemelor privind nutriţia şi producţia alimentară în ţările tropicale.

2. Estimarea rolului pe care sulful ca agent de fertilizare l-ar putea avea în elaborarea strategiei în dezvoltarea producţiei alimentare.

3. Analiza rolului deosebit pe care îl joacă sulful în nutriţia plantelor, precum şi efectul său asupra unor probleme legate de nutriţia oamenilor şi animalelor.

4. Examinarea situaţiei actuale în ceea ce priveşte conţinutul în sulf al solurilor tropicale în corelare cu producţia de recolte.

5. Prezentarea tehnicilor de lucru şi analiza deficitului în sulf, Analiza cauzelor, a mărimii şi a efectelor acestui deficit.

6. Evaluarea comportării culturilor în urma utilizării fertilizatorilor cu sulf în unele ţări tropicale ale Asiei, Africii şi Americii Latine.

7. Aprecierea necesarului de compuşi cu sulf pentru agricultura ţărilor tropicale din zonele amintite.

8. Examinarea rezultatelor obţinute, a situaţiei economice actuale şi de perspectivă în legătură cu necesarul şi posibilităţile de procurare a fertilizatorilor pe bază de sulf.

9. Estimarea posibilităţilor de utilizare şi a altor compuşi pe bază de sulf ca agenţi de fertilizare în scopul utilizării zăcămintelor cu sulf indigene.

10. Elaborarea planurilor de fertilizare cu accent pe utilizarea compuşilor cu sulf, în cazul ţărilor tropicale.

Aşa după cum se observă, volumul de faţă abordează aspectele agronomice, tehnologice, economice şi politice în contextul planurilor de fertilizare a solurilor din regiunile tropicale. Studiul poate servi ca bază în determinarea rolului pe care sulful ca agent de fertilizare îl joacă în strategia dezvoltării producţiei alimentare în cazul ţărilor în curs de dezvoltare.

D. VÎRTOSU

Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor — Comisia de Chimie Analitică, în colaborare cu Consiliul Judeţean al Sindicatelor — Craiova, cu sprijinul Centralei Industriale de Îngrăşăminte Chimice-Craiova

ORGANIZEAZĂ LA CRAIOVA, ÎN ZILELE DE 19—20 MAI 1988, A VIII-A CONSFĂTUIRE:

„Chimia analitică şi controlul de calitate"

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această consfătuire sînt rugaţi să transmită titlul şi un scurt rezumat al acestora, precum şi adresa exactă a autorilor, pînă la data de 1 aprilie 1988, tov. Paul Zugrăvescu, Ministerul Industriei Chimice şi Petrochimice, Splaiul Independenţei 202 A, Cod 70039, Bucureşti, Sector 6. Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice se vor comunica pînă la data de 1 mai 1988.

DOREL RADU

Calculul sarcinilor atomice efective în SiO_2

C.Z.: 547.284-31: 539.18

Pornind de la modul de definire a electronegativității de către Hinze și col. se determină o relație explicită de calcul al sarcinilor efective ale atomilor. Pentru aceasta, se consideră o serie de caracteristici structurale ale atomilor, precum și tipul de hibridizare a orbitalilor. Ca aplicație, se calculează sarcina efectivă a oxigenului în diferite forme polimorfe ale dioxidului de siliciu, inclusiv în stare vitroasă. În acest context, se pune în evidență dependența sarcinii efective a oxigenului de unghiul Si—O—Si.

Starting from the electronegativity concept as defined by Hinze et al., an explicit relation is determined for the calculation of the effective charges of the atoms. A series of structural characteristics of the atoms is considered as well as the cross breeding type of the orbits. As an example, the effective charge of the oxygen is calculated according to different polymorphic forms of the SiO_2, the vitrous state included. The effective charge of the oxygen depends on the Si—O—Si angle.

Исходя из определения электроотрицательности Хинце с сотр., устанавливается однозначное выражение для вычисления эффективных зарядов атомов. Для этого учитывается ряд структурных характеристик атомов, а также тип гибридизации орбиталей. В качестве приложения вычисляется эффективный заряд кислорода в различных полиморфных формах двуокиси кремния, включая стеклообразное состояние. В этом контексте выявляется зависимость эффективного заряда кислорода от угла Si—O—Si.

Dioxidul de siliciu, silicații cristalini și cei în stare vitroasă reprezintă o clasă importantă pentru compușii oxidici, cu utilizări practice tot mai interesante și mai largi. Din acest motiv, cunoașterea caracteristicilor lor structurale și a proprietăților prezintă un interes deosebit.

Dioxidul de siliciu, în condiții obișnuite, prezintă pentru toate formele stabile o structură tridimensională foarte stabilă, obținută prin cuplarea prin vîrfuri a unor tetraedre de $[SiO_4]$, cu excepția stisovitului.

Cu toată simplitatea modelului geometric propus pentru SiO_2, destul de mult timp a fost dificil ca, pornind de la caracteristicile atomilor componenți, să se poată determina pe cale teoretică mărimi, ca: unghiurile între legături, distanțe internucleare, sarcini atomice efective etc. Pe măsură ce datele experimentale s-au acumulat — prin utilizarea, în special, a metodelor difracției de raze X, a RES și a spectroscopiei în IR — s-a evidențiat tot mai mult rolul structural al naturii punților Si—O—Si [1, 2]. În acest context, a fost posibilă utilizarea unor elemente din teoria hibridizării pentru a caracteriza legăturile chimice Si—O și pentru calculul prin metode semiempirice a unor parametri structurali [2—5].

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pe aceeași linie se înscrie și acest articol, în care se folosește o metodă semiempirică pentru calculul sarcinilor efective ale atomilor din SiO_2.

1. Calculul sarcinilor atomice efective

Cunoașterea sarcinilor efective ale atomilor dintr-un compus chimic prezintă interes pentru determinarea altor mărimi: momente de dipol, energii de legătură, intensitatea unor interacțiuni secundare etc. În același timp, stabilirea sarcinilor atomice efective furnizează date privind caracterul de acid/bază al unei substanțe, putînd fi o măsură a reactivității compusului respectiv în diferite condiții [2, 6, 7].

Pentru calculul sarcinii electronice q purtate de un atom, în chimia cuantică se demonstrează în cadrul metodei OM o serie de relații ce corelează pe q cu sarcina plasată pe fiecare orbital, și cu coeficienții care intervin în explicitarea funcțiilor de undă [3]. O astfel de cale este dificil de urmat în chimia silicaților, astfel încît se preferă metode de calcul semiempirice. Astfel, în [7] se indică metode de evaluare a sarcinii atomice deduse pe baza electronegativității atomilor care formează o legătură chimică sau a raportului de stabilizare atomică. Rezultatele obținute cu aceste relații sînt, în unele situații, aproxi-

mative, ele fiind utile în special pentru calcule orientative.

O relație care poate fi utilizată pentru determinarea sarcinii efective a fost dedusă de B a l t ă și R a d u pentru calculul ponderii bazicității [2, 6] în funcție de numărul de coordinare și starea de oxidare a atomului angrenat în legătură cu oxigenul în diferiți oxizi.

Dar, nici în acest ultim caz, nu poate fi evidențiată influența modificării unui unghi de legătură — fără a se schimba numărul de coordinare — asupra sarcinii efective a atomului.

O cale care înlătură acest neajuns pornește de la definirea electronegativității ca fiind un potențial sub acțiunea căruia se deplasează electronii angrenați în legătură chimică [3]. În mod concret, electronegativitatea este dată cantitativ de derivata energiei atomului (sau a orbitalului de legătură, după cum se definește o electronegativitate atomică sau orbitală) în raport cu sarcina sa q. În final, se obține o relație de dependență între electronegativitatea x și sarcina efectivă, exprimată de formula [3]:

$$x(q) = x(0) + (\mathcal{I} - \mathcal{A})\, q \qquad (1)$$

în care:

$x(0)$ este electronegativitatea atomului neutru ($q = 0$);
$\mathcal{I}$ — potențialul de ionizare;
$\mathcal{A}$ — afinitatea pentru electroni.

În relația (1), x (0) poate fi explicitat în funcție de $\mathcal{I}$ și $\mathcal{A}$ cu expresia [3, 7]:

$$x(0) = \frac{\mathcal{I} + \mathcal{A}}{2} \qquad (2)$$

Ținînd cont de relațiile (1) și (2), electronegativitatea atomului (sau a orbitalului) se calculează în funcție de sarcina q, energia de ionizare și afinitatea pentru electroni cu formula:

$$x(q_1) = \frac{\mathcal{I}_1 + \mathcal{A}_1}{2} + q_1(\mathcal{I}_1 + \mathcal{A}_1) \qquad (3)$$

Analog, pentru un al doilea orbital care participă la formarea legăturii cu orbitalul desemnat prin indicele 1, se scrie relația:

$$x(q_2) = \frac{\mathcal{I}_2 + \mathcal{A}_2}{2} - q_2(\mathcal{I}_2 - \mathcal{A}_2) \qquad (4)$$

Relația (3) arată că electronegativitatea atomului (orbitalului) 1 crește pe măsură ce crește sarcina pozitivă, o evoluție inversă fiind înregistrată pentru orbitalul 2.

După H i n z e, citat în [7], cei doi electroni care participă la formarea unei legături între doi atomi se găsesc într-o stare de echilibru, caracterizată de egalitatea potențialelor fiecărui electron în raport cu cei doi atomi. În acest caz, la echilibru, $x(q_1) = x(q_2)$, deci, din relațiile (3) și (4) rezultă ușor sarcina efectivă q:

$$q = \frac{1}{2} \cdot \frac{\mathcal{I}_2 + \mathcal{A}_2 - (\mathcal{I}_1 + \mathcal{A}_1)}{\mathcal{I}_2 - \mathcal{A}_2 + \mathcal{I}_1 - \mathcal{A}_1} \qquad (5)$$

Relația (5) se mai poate scrie sub o formă, prin care să se coreleze numărul de electroni n care ocupă orbitalul atomic considerat și electronegativitățile orbitale corespunzătoare, conform relației [8]:

$$n = \frac{2}{1 + \dfrac{x'_2(0) - x'_1(2)}{x'_1(0) - x'_2(2)}} \qquad (6)$$

Ținînd cont de modul de definire pentru $x'(0)$ și $x'(2)$ [7], precum și de faptul că $n = 1 + q$, relația (6) se reduce la relația (5).

Avantajul important al relației (5) — sau (6) — constă în faptul că atît potențialul de ionizare cît și afinitatea pentru electroni depind de stările de valență a atomilor participanți la legătura chimică. Astfel, schimbarea din diferite cauze a parametrilor de hibridizare a orbitalilor de legătură se reflectă și în modificarea sarcinii efective q. Apare astfel evident că sarcina efectivă a unui atom (de exemplu oxigenul) nu este constantă chiar în legătură cu același partener (siliciul din SiO_2), dacă sînt posibile mai multe stări stabile de hibridizare.

2. Aplicații de calcul la diverse forme de SiO_2

În majoritatea modificărilor cristaline ale SiO_2, ca și în silicea vitroasă, siliciul prezintă o hibridizare sp^3 deosebit de stabilă [2, 9]. În același timp, pentru oxigenul care realizează interconectarea tetraedrelor [SiO_4], prezintă unghiuri diferite între orbitalii de legătură, după cum se relevă din datele prezentate în tabelul 1 [9], care indică și parametrii de hibridizare

Tabelul 1

SARCINILE EFECTIVE ALE OXIGENULUI ÎN DIFERITE FORME ALE SiO_2 CRISTALIN

Tip de structură	$\sphericalangle$ Si—O—Si grade	n_i	q_i, e
α-cuarț	143,7	1,241	0,453
β-cuarț	150,9	1,144	0,460
α-tridimit monoclinic	150,0	1,155	0,464
α-tridimit triclinic	148,3	1,175	0,462
β-tridimit	171,7	1,011	0,486
α-cristobalit	146,8	1,195	0,459

calculați conform metodologiei cunoscute [3, 4, 10]. Cunoscînd parametrii de hibridizare α_i ca și valorile pentru potențialul de ionizare și afinitatea pentru electroni caracteristice orbitalilor s și p ai unui atom i, se scriu relațiile:

$$\mathcal{I}_i = \frac{\mathcal{I}_{si} + \alpha_i \mathcal{I}_{pi}}{1 + \alpha_i} \qquad (7)$$

$$\mathcal{A}_i = \frac{\mathcal{A}_{si} + \alpha_i \mathcal{A}_{pi}}{1 + \alpha_i} \qquad (8)$$

Utilizînd relaţiile (7) şi (8) prezentate în [11], relaţia (5) se scrie în final sub forma:

$$q = \frac{1}{2} \cdot \frac{39{,}44 + 6{,}86\,\alpha}{25{,}00 + 22{,}5\,\alpha} \qquad (9)$$

în care pentru siliciu s-a considerat o hibridizare sp^3, iar pentru oxigen o hibridizare sp^{α}. De remarcat că mărimile δ_i şi $\mathcal{A}_i$ se pot calcula şi teoretic dar cu precizie mai mică [3, 12, 13].

Pentru diferitele forme cristaline ale SiO_2, în ultima coloană a tabelului 1 se indică valorile calculate pentru sarcina efectivă a oxigenului.

La stabilirea sarcinii efective a oxigenului în silicea vitroasă, s-a avut în vedere faptul că pentru unghiul Si—O—Si se înregistrează o distribuţie a valorilor cuprinsă între 120 şi 180°, fapt stabilit atît teoretic [1, 4] cît şi ca urmare a prelucrării datelor de difracţie X şi a spectrelor în IR — în conformitate cu graficele din figura 1 [2]. În acest caz, valoarea medie q a sarcinii efective a oxigenului se calculează cu relaţia:

$$q = \int_{120}^{180} P(\theta)\,\delta(\theta)\,d\theta \qquad (10)$$

în care:

$P(\theta)$ reprezintă ponderea unghiului Si—O—Si avînd valoarea θ; $\delta(\theta)$ se calculează pe baza relaţiei (9) ţinînd cont de expresia de dependenţă între parametrul de hibridizare şi unghiul dintre orbitali [3, 10].

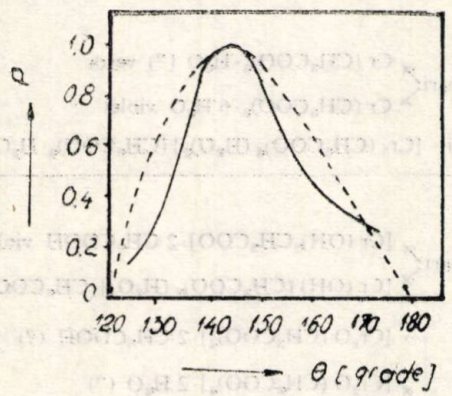


Fig. 1: Distribuţia unghiului Si—O—Si în SiO_2;
— — — difracţie de raze X; — spectroscopie în IR.

Calculul analitic al lui q pornind de la relaţia (10) prezintă o serie de dificultăţi, drept pentru care s-a preferat un calcul bazat pe o metodă numerică. Valoarea lui q determinată avînd în vedere cele două curbe de distribuţie experimentale a fost practic aceeaşi în ambele cazuri, obţinîndu-se sarcina efectivă a oxigenului în silicea vitroasă de 0,45 e.

Rezultatele obţinute sînt comparabile cu alte valori raportate în literatură obţinute teoretic [2, 14] sau experimental [15], deşi dispersia acestora este mai mare.

Stabilirea sarcinii efective a atomilor pe baza unor caracteristici specifice (ca I_s, I_p, A_s şi A_p) şi a tipului de hibridizare permite aprecierea calitativă şi, într-o anumită măsură, cantitativă a caracterului acid/bază al compuşilor în stare vitroasă în cadrul unor procese ce impun modificări ale unghiurilor din punţi ca recoacere, călire etc.

3. Concluzii

Utilizarea unei metode semiempirice bazată pe cunoaşterea potenţialului de ionizare, a afinităţii pentru electroni şi a tipului de hibridizare a atomilor permite stabilirea unei relaţii de calcul pentru sarcinile efective. Metoda are avantajul de a permite evaluarea modificării sarcinilor efective şi, deci, a caracterului chimic într-un compus dat, atunci cînd acesta se află sub mai multe forme polimorfe sau ca urmare a unor influenţe exterioare ce au determinat modificări structurale.

Rezultatele teoretice au fost aplicate pentru diferite forme de SiO_2.

Bibliografie

1. BALTĂ, P. şi BALTĂ, E., „Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti şi Abacus Press Tunoridge Mells, Anglia, 1976.
2. BALTĂ, P., „Tehnologia sticlei", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984.
3. JULG, A., „Chimie cuantică", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1971.
4. RADU, D., Rev. Chim., (Bucureşti), 33, nr. 4, 1982, p. 343.
5. RADU, D., Rev. Chim., (Bucureşti), 33, nr. 8, 1982, p. 726.
6. BALTĂ, P. şi col. J. Non — Crystalline Solids, **71**, 1985, p. 69.
7. SURPĂŢEANU, G., „Bazele teoretice ale reactivităţii chimice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
8. RADU, D., Comunicare prezentată la Sesiunea anuală a cadrelor didactice din IPB, noiembrie, 1983, Bucureşti.
9. DESA, J. A. E. şi WRIGHT, A. C., J. Non — Crystalline Solids, **68**, 1982, p. 57.
10. RADU, D., VOLCEANOV, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 7, 1987, p. 574.
11. HINZE, J. şi JAFFE, H. H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 540.
12. SAHINI, V. E. şi HILLEBRAND, M., „Chimie cuantică în exemple şi aplicaţii", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1985.
13. BRÎNDUŞ, L., „Determinarea şi aplicaţiile parametrilor de ecranare atomici", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1976.
14. BALTĂ, P. şi SPURCACIU, C., Comunicare prezentată la sesiunea anuală a cadrelor didactice din IPB, 1983, Bucureşti.
15. PRIANIŞNIKOV, V. P. si col., In IXa I.C.G., Versailles, septembrie, 1971, p. 119.

Intrat în redacţie: 23.IV.1986

IOANA JITARU
MAGDALENA DINCULESCU
MARIANA BICHER
CORNELIA GURAN
OLIMPIA MICU

Săruri de crom (III) obținute prin valorificarea unor soluții reziduale din industria acidului acetic

II. Acetatul de crom (III) violet*

C.Z.: 546.763 : 547.292

Se studiază un procedeu de obținere a acetatului violet de crom(III) din soluții reziduale de crom provenite din industria acidului acetic. Produsul obținut este caracterizat prin analiză spectrală în vizibil, în U.V., în IR și analiză termică.

The present paper studies a method for the obtaining of violet Cr(III) acetate out of waste chromium solutions from the acetic acid industry. The obtained product is characterized by analyses in visible, UV, IR spectra and by thermal analysis.

В работе изучается способ получения фиолетового уксуснокислого хрома (III) из остаточных хромовых растворов производства уксусной кислоты. Полученный продукт характеризовался спектральным анализом в видимой, УФ и ИК областях и термическим анализом.

Reziduurile cu un conținut ridicat de crom, rezultate în procesele de sinteză organice, unde anhidrida cromică este utilizată ca oxidant, reprezintă o rezervă de materie primă, de cele mai multe ori nevalorificată, pentru obținerea unor compuși de crom (III).

În lucrare se propune un procedeu de laborator pentru obținerea acetatului de crom (III) violet prin valorificarea unei soluții reziduale din industria acidului acetic. Soluția reziduală crom-acetică are un conținut de $\approx 25\,\%$ crom.

Într-o lucrare anterioară a fost prezentată o metodă de obținere a sulfatului violet de crom (III) din aceeași soluție reziduală [1].

Cromul formează o gamă largă de acetați neutri sau bazici, mono- sau polinucleari (tabelul 1).

Constituția și structura acetaților de crom, studiate încă de la sfîrșitul secolului trecut, este mult discutată și controversată în literatura de specialitate.

La sfîrșitul secolului trecut, Recoura [2, 3] indica existența a patru forme izomere de acetat mononuclear:

1. *Acetat normal*, $Cr(CH_3COO)_3 \cdot 6\,H_2O$, violet în stare solidă, verde în soluție, obținut prin dizolvarea oxidului de crom (III) hidratat în acid acetic.

2. *Acetat bibazic*, $[Cr(OH)_2(CH_3COOO)] \cdot 2\,CH_3COOH$, violet în stare solidă și dizolvată, obținut prin transformarea spontană, în cîteva ore, a soluției de acetat normal.

3. *Acetat monobazic*, $[Cr(OH)(CH_3COO)_2(H_2O)] \cdot CH_3COOH$, violet în stare solidă și dizolvată, obținut prin transformarea spontană, în zece zile, a soluției acetatului bibazic.

Tabelul 1

ACETAȚI FORMULA MOLECULARĂ

Neutri		
Mononucleari	$Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ (?)	verde
	$Cr(CH_3COO)_3 \cdot 6\,H_2O$	violet
Polinucleari	$[Cr_3(CH_3COO)_6(H_2O)_2](CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	
Bazici		
Mononucleari	$[Cr(OH)_2CH_3COO] \cdot 2\,CH_3COOH$	violet
	$[Cr(OH)(CH_3COO)_2(H_2O)] \cdot CH_3COOH$	violet
Binucleari	$[Cr_2O(CH_3COO)_4] \cdot 2\,CH_3COOH$ (?)	
	$[Cr_2O(CH_3COO)_4] \cdot 2\,H_2O$ (?)	
	$[Cr_2(OH)(CH_3COO)_5] \cdot 3\,H_2O$ (?)	
	$[Cr_2(OH)_3(CH_3COO)_3] \cdot xH_2O$	
Trinucleari	$[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2] \cdot CH_3COO$	
	$[Cr_3(CH_3COO)_6(H_2O)_2](OH)_3$	
	$[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)(H_2O)](CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$	
	$[Cr_3(CH_3COO)_3(OH)_3]X_2$	

4. *Acetat bazic bimolecular*, $[Cr_2O(CH_3COO)_4] \cdot 2\,CH_3COOH$, verde în stare solidă și dizolvată, obținut prin transformare foarte lentă (un an), la temperatură obișnuită, sau prin transformarea foarte rapidă, prin fierbere, a soluției de acetat bazic violet (această transformare moleculară este probabil o deshidratare internă cu polimerizare).

* Nota I a apărut în Rev. Chim., (București) nr. 7, 1987, p. 578.

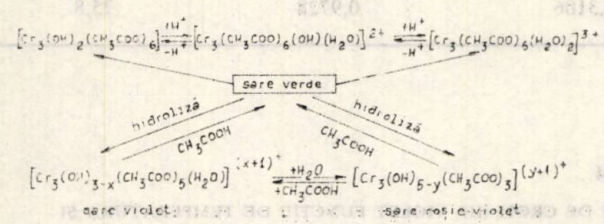
Dr. chim. IOANA JITARU, dr. chim. MAGDALENA DINCULESCU, dr. chim. MARIANA BICHER, dr. chim. CORNELIA GURAN și dr. chim. OLIMPIA MICU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Problema lămuririi constituției și structurii acetaților de crom (III), reluată în prezent, este extrem de dificilă, datorită capacității sărurilor de crom (și, în special, a acetaților) de a suferi, în soluții apoase, procese complicate de acvare, hidroliză, olare, oleficare, dezoleficare, condensare și polimerizare.

Acetații violeți, solubili în apă, formează soluții în care există un echilibru între formele violete și verzi, echilibru influențat de concentrația soluțiilor, de temperatura și de timpul cît sînt păstrate aceste soluții, precum și de natura materiilor prime din care s-a obținut acetatul.

De obicei, în timp, acetații neutri hidrolizează cu formarea acetaților bazici mono- sau polinucleari. De remarcat este marea stabilitate a combinațiilor complexe trinucleare ale Cr(III) cu anionul acetat, combinații solubile în apă, care nu se distrug nici la fierbere și nici nu hidrolizează pînă la oxid de crom hidratat, prin diluare cu apă.

Între aceste combinații polinucleare, solubile, de mare stabilitate apar probabil o serie de echilibre cum ar fi:



Procedeele tehnologice de obținere a acetatului de crom(III) descrise în literatura de specialitate [4—7] folosesc ca materie primă fie dicromații alcalini (care sînt reduși în mediu de acid acetic cu reducători adecvați: $NaHSO_3$, glucoză etc.), fie oxid hidratat de crom(III) proaspăt precipitat (care este dizolvat în CH_3COOH 80 %).

Acetatul neutru de crom(III) hexaacvat, existent în comerț, $[Cr(H_2O)_6](CH_3COO)_3$, formează cristale aciculare de culoare albastru-violet, ușor solubile în apă; prin încălzire la 80—100°C, acetatul neutru se descompune cu formare de săruri bazice mai puțin solubile în apă.

Acetatul neutru de crom(III) monohidrat, $Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$, existent de asemenea în comerț, are culoarea coclelii și se obține prin evaporarea unei soluții formate din oxid hidratat de crom și acid acetic în exces și uscarea cristalelor la 70—80°C; este ușor solubil în apă, dar insolubil în alcool la temperatură obișnuită. Soluția apoasă a acestei sări are o reacție acidă, reacție care se pierde la o digerare de cîteva zile cu oxid hidratat de crom(III), formînd o pulbere verde cu compoziția: $Cr(OH)(CH_3COO)_2$ [8].

Acetații de crom sînt utilizați [8—10] ca tananți în industria pielăriei, ca mordanți în industria textilă, drept catalizatori sau inițiatori în procesele de polimerizare a α-olefinelor, stirenului, acrilonitrilului, ca aditivi în sinteza lubrifianților, ca tananți și coagulanți în tehnica fotografică [11, 12].

Partea experimentală

1. Sinteza acetatului violet de crom(III)

În laborator, reacția dintre oxidul hidratat de crom proaspăt obținut din soluția reziduală (conform metodei descrise în lucrarea 1) și acidul acetic 48 % s-a realizat într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, refrigerent în reflux și pîlnie picurătoare. Agitarea s-a realizat cu un agitator magnetic. Reacția s-a efectuat la 35—40°C, la un raport molar Cr(III): acid acetic = 1:15.

Suspensia conținînd oxid hidratat de crom(III) rămas nereacționat s-a filtrat printr-o pîlnie Büchner. Soluția de acetat de crom(III) s-a lăsat la evaporat într-un cristalizor, la 30 ± 2°C, timp de 5—10 ore. Cristalele de acetat violet de crom(III) se filtrează printr-o pîlnie Büchner, se spală cu o cantitate mică de apă distilată și se usucă la etuvă la 30—35°C.

2. *Spectrele de vibrație* au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer. Determinările s-au efectuat în pastilă de bromură de potasiu.

3. *Spectrele în V și UV*, în reflexie și în soluție apoasă au fost înregistrate cu un spectrofotometru VSU-2G. Materialul de referință — MgO.

4. *Analiza termică* s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik Erdey, cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG și DTG. Domeniul de temperatură: 20—1000°C, viteza de încălzire: ≈10°/min. Sensibilitatea sistemului de încălzire: 100 mg, probă standard: Al_2O_3 calcinat.

Interpretarea rezultatelor

Cristalizarea acetatului de crom pur, direct din soluțiile reziduale crom-acetice, după distilarea excesului de acid acetic, nu a fost posibilă; se obțin acetați bazici verzi, greu solubili în apă și impuri. Ținînd seamă de aceasta, s-a propus ca procedeu de valorificare a cromului din soluțiile reziduale de crom, sub forma acetatului de crom(III) violet, să cuprindă două etape mari:

1) obținerea din soluția reziduală a oxidului hidratat de crom, etapă descrisă în lucrarea [1];

2) obținerea acetatului violet de crom(III) din oxidul hidratat de crom.

Sinteza acetatului violet de crom(III), studiată în această lucrare, utilizează ca materie primă oxidul hidratat de crom, umed, proaspăt obținut, în prima etapă, din soluția reziduală. Sinteza acetatului cuprinde următoarele etape:

— reacția oxidului hidratat de crom, umed cu acidul acetic;

— filtrarea oxidului hidratat rămas nereacționat;

— cristalizarea acetatului de crom;

Tabelul 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI REACȚIEI DINTRE OXIDUL HIDRATAT DE CROM (III) ȘI ACIDUL ACETIC FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR AL REACTANȚILOR

g Cr^{3+} în oxid umed luat în lucru	Raport molar Cr^{3+} : CH_3COOH	g Cr^{3+} în oxid rămas nereacționat	g Cr^{3+} reacționat	η Cr^{3+} %
1,2815	1: 2	1,0803	0,2012	15,7
1,2950	1: 3	0,8703	0,4247	32,8
1,3075	1: 5	0,7349	0,5726	43,8
1,2932	1:10	0,3815	0,9117	70,5
1,3112	1:15	0,1207	1,1905	90,8
1,2997	1:20	0,0715	1,2282	94,5

Tabelul 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI REACȚIEI DINTRE OXIDUL HIDRATAT DE CROM (III) ȘI ACIDUL ACETIC FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ACIDULUI

g Cr^{3+} în oxid umed luat în lucru	Concentrație CH_3COOH, %	g Cr^{3+} în oxid rămas nereacționat	g Cr^{3+} reacționat	η Cr^{3+}, %
1,2530	12	1,1177	0,1353	10,8
1,2785	24	0,7929	0,4856	38,9
1,2912	48	0,3939	0,8973	69,5
1,2680	60	0,3640	0,9040	71,3
1,2834	96	0,3106	0,9728	75,8

Tabelul 4

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CRISTALIZARE A ACETATULUI DE CROM (III) VIOLET FUNCȚIE DE TEMPERATURA ȘI TIMPUL DE CRISTALIZARE

Temperatura, °C	25 ± 2			30 ± 2			35 ± 2	40 ± 2
Timp, h	5	48	5 zile	5	10	48	5	5
η în acetat violet, %	38,2	42,5	68,3	65,9	70,3	71,5	37,6	32,5

Tabelul 5

PARAMETRII OBLIGATORII ÎN PROCESUL TEHNOLOGIC DE OBȚINERE A ACETATULUI DE CROM (III) VIOLET

Operația	Temp., °C	*p*H	Timp	Raport molar
Tratarea soluției reziduale cu soluție de HCl 10%	80	1	—	Cr(III):HCl = 1:3
Precipitarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ cu soluție de NH_3 12,5%	80	1,5—6,5	—	Cr(III):NH_3 = 1:3,5
Spălarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ cu apă distilată	70	—		vol. apă spălare: vol. sol. inițială = 2:1
Reacția $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ umed cu CH_3COOH 48%	35—40	1	—	Cr(III):CH_3COOH = 1:15
Cristalizarea acetatului de Cr(III) violet	30±2	1	ore 5—10	—
Spălarea cristalelor de acetat de crom	25	—	—	vol. apă spălare: vol. sol. inițială = 0,25:1

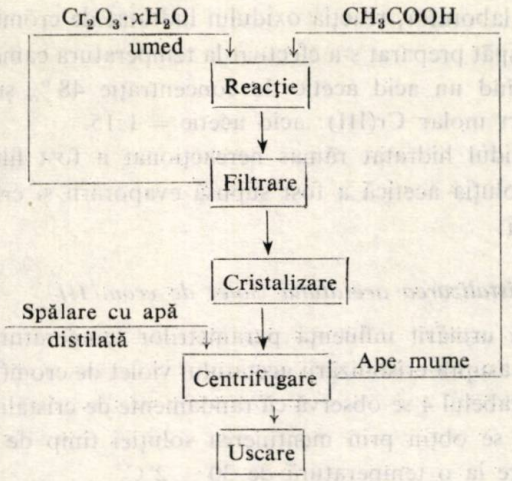


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic de obţinere a acetatului violet de crom (III).

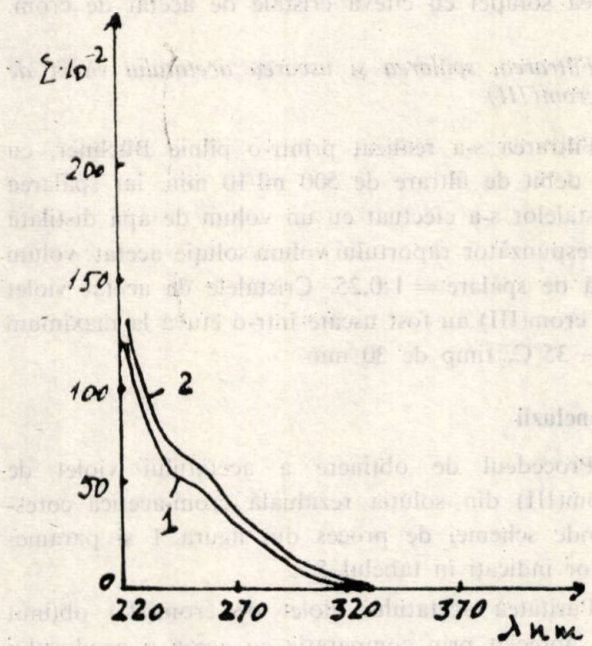


Fig. 2. Spectrele în UV ale acetatului violet de crom (III): 1 — obţinut în lucrare; 2 — Merck.

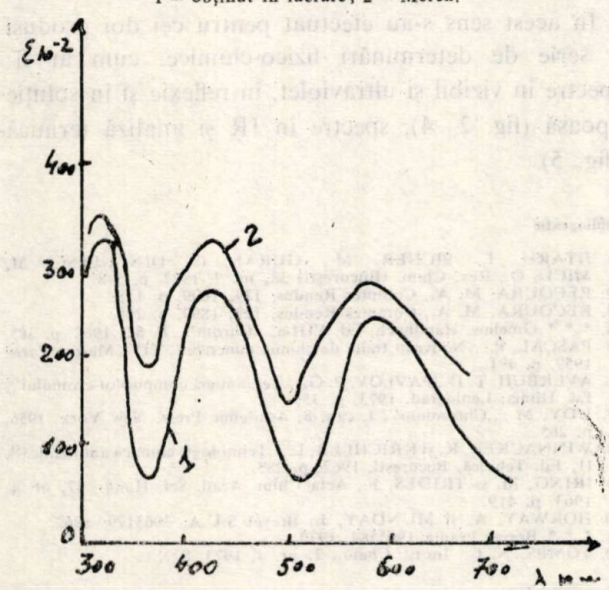


Fig. 3. Spectrele în vizibil ale acetatului violet de crom (III): 1 — obţinut în lucrare; 2 — Merck.

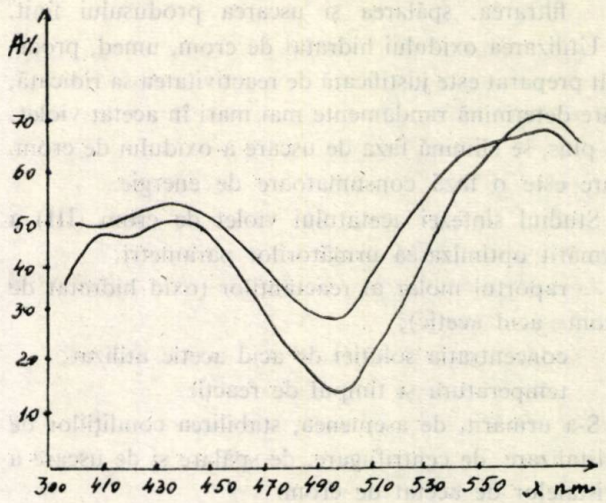


Fig. 4. Spectrele în vizibil în reflexie pentru acetatul de crom (III) violet: 1 — obţinut în lucrare; 2 — Merck.

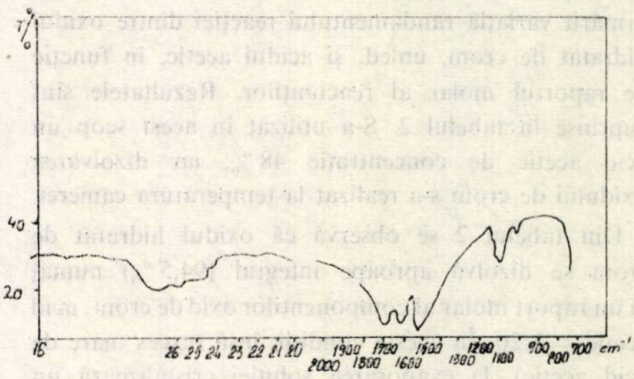


Fig. 5. Spectrul în IR al acetatului de crom (III) violet obţinut.

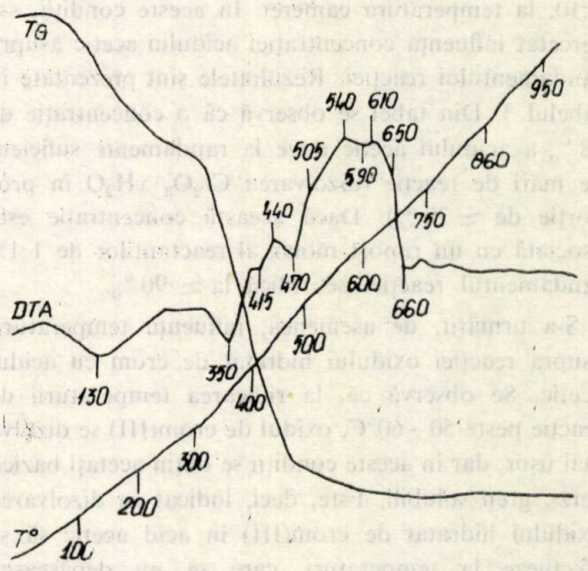


Fig. 6. Derivatograma acetatului de crom (III) violet obţinut.

— filtrarea, spălarea și uscarea produsului finit.

Utilizarea oxidului hidratat de crom, umed, proaspăt preparat este justificată de reactivitatea sa ridicată, care determină randamente mai mari în acetat violet; în plus, se elimină faza de uscare a oxidului de crom, care este o fază consumatoare de energie.

Studiul sintezei acetatului violet de crom (III) a urmărit optimizarea următorilor parametri:

— raportul molar al reactanților (oxid hidratat de crom—acid acetic);

— concentrația soluției de acid acetic utilizat;

— temperatura și timpul de reacție.

S-a urmărit, de asemenea, stabilirea condițiilor de cristalizare, de centrifugare, de spălare și de uscare a cristalelor de acetat de crom.

Reacția oxidului hidratat de crom cu acidul acetic

Pornind de la ideea că, așa cum s-a arătat anterior, sinteza și compoziția acetatului de crom sînt mult influențate de cantitatea de acid acetic utilizată, s-a urmărit variația randamentului reacției dintre oxidul hidratat de crom, umed, și acidul acetic, în funcție de raportul molar al reactanților. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 2. S-a utilizat în acest scop un acid acetic de concentrație 48 %, iar dizolvarea oxidului de crom s-a realizat la temperatura camerei.

Din tabelul 2 se observă că oxidul hidratat de crom se dizolvă aproape integral (94,5 %) numai la un raport molar al componenților oxid de crom: acid acetic = 1:20. În aceste condiții, însă (exces mare de acid acetic), la evaporarea soluției cristalizează un acetat verde de crom, cu o solubilitate mai redusă în apă.

În continuare, s-a lucrat la un raport molar al reactanților, oxid hidratat de crom(III): acid acetic = 1:10, la temperatura camerei. În aceste condiții, s-a cercetat influența concentrației acidului acetic asupra randamentului reacției. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3. Din tabel se observă că o concentrație de 48 % a acidului acetic duce la randamente suficient de mari de reacție (dizolvarea $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ în proporție de ≈ 70 %). Dacă această concentrație este asociată cu un raport molar al reactanților de 1:15, randamentul reacției se ridică la ≈ 90 %.

S-a urmărit, de asemenea, influența temperaturii asupra reacției oxidului hidratat de crom cu acidul acetic. Se observă că, la ridicarea temperaturii de reacție peste 50—60°C, oxidul de crom(III) se dizolvă mai ușor, dar în aceste condiții se obțin acetați bazici, verzi, greu solubili. Este, deci, indicat ca dizolvarea oxidului hidratat de crom(III) în acid acetic să se efectueze la temperaturi care să nu depășească 35—40°C.

În laborator, reacția oxidului hidratat de crom(III) proaspăt preparat s-a efectuat la temperatura camerei, utilizînd un acid acetic de concentrație 48 % și un raport molar Cr(III): acid acetic = 1:15.

Oxidul hidratat rămas nereacționat a fost filtrat, iar soluția acetică a fost supusă evaporării și cristalizării.

Cristalizarea acetatului violet de crom(III)

S-a urmărit influența parametrilor temperatură și timp asupra cristalizării acetatului violet de crom(III). Din tabelul 4 se observă că randamente de cristalizare bune se obțin prin menținerea soluției timp de 5—10 ore la o temperatură de 30 ± 2°C.

Procesul de cristalizare este favorizat de însămînțarea soluției cu cîteva cristale de acetat de crom.

Filtrarea, spălarea și uscarea acetatului violet de crom(III)

Filtrarea s-a realizat printr-o pîlnie Büchner, cu un debit de filtrare de 500 ml/10 min, iar spălarea cristalelor s-a efectuat cu un volum de apă distilată corespunzător raportului volum soluție acetat: volum apă de spălare = 1:0,25. Cristalele de acetat violet de crom(III) au fost uscate într-o etuvă la maximum 30—35°C, timp de 30 min.

Concluzii

Procedeul de obținere a acetatului violet de crom(III) din soluția reziduală crom-acetică corespunde schemei de proces din figura 1 și parametrilor indicați în tabelul 5.

Puritatea acetatului violet de crom(III) obținut s-a apreciat prin comparație cu aceea a produsului Merck.

În acest sens s-au efectuat pentru cei doi produși o serie de determinări fizico-chimice, cum ar fi: spectre în vizibil și ultraviolet, în reflexie și în soluție apoasă (fig. 2—4), spectre în IR și analiză termică (fig. 5).

Bibliografie

1. JITARU, I., BICHER, M., GURAN, C., DINCULESCU, M., MICU, O., Rev. Chim. (București) **38**, nr. 7, 1987, p. 578.
2. RECOURA, M. A., Comptes Rendus, **129**, 1899, p. 158.
3. RECOURA, M. A., Comptes Rendus, **129**, 1899, p. 208.
4. * * * Gmelins, Handbuch, Ed. VIII-a, „Chrom", *B*, **52**, 1962, p. 385.
5. PASCAL, P., „Nouveau traite de chimie minerale", XIV, Mason, Paris, 1959, p. 491.
6. AVERBUH, T. D., PAVLOV, P. G., „Tehnologia compușilor cromului", Ed. Himia, Leningrad, 1973, p. 355.
7. UDY, M., „Chromium", I, cap. 8, Academic Press, New York, 1956, p. 265.
8. WINNACKER, K. și KRICHLER, L., „Tehnologie chimică anorganică", II, Ed. Tehnică, București, 1962, p. 285.
9. IRING, M. și TRIDES, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37**, nr. 4, 1963, p. 419.
10. HORWAY, A. și MUNDAY, J., Brevet S.U.A. 3065179, 1962.
11. * * * Brevet Franța 1905584, 1970.
12. TOMBS, N. C., Inorg. Chem., **2**, nr. 4, 1973, 872.

Intrat în redacție: 23.II.1987

ION BALASANIAN
LUMINIȚA LUPU
TITIANA OLAR
LUCIAN GAVRILĂ

Sinteza schemelor tehnologice în industria acidului sulfuric folosind metodele logice de creație tehnică

C.Z. 661.25

Se elaborează algoritmul folosirii metodelor logice de creație tehnică la sinteza schemelor tehnologice, cu exemplificare pentru o instalație de acid sulfuric, folosind ca materii prime sulful elementar și gazele de cocserie cu hidrogen sulfurat. Algoritmul prezintă avantajul că sinteza schemelor tehnologice devine o problemă de creativitate tehnică și combină avantajos folosirea metodelor logice de creație la evidențierea și clasificarea schemelor tehnologice cu metodele de decizii multicriteriale pentru selectarea schemei tehnologice optime.

The algorithm of applying logical methods of technical creation to the synthesis of the flow diagrams is presented as well as its application to a sulphuric acid plant using elemental sulphur and coke gas with hydrogen sulphide as raw materials. The advantage of this algorithm is that the synthesis of the flow diagrams becomes a problem of technical creativity and that it combines the application of the logical creation methods to the classification of the flow diagrams with multicriterial decision methods for the selection of the optimal flow diagram.

Разрабатывается алгоритм применения логических методов технического творчества при синтезе технологических схем. В качестве практического примера берется установка серной кислоты, где сырьем служат элементарная сера и коксовый газ, содержащий сероводород. Алгоритм имеет преимущество, что синтез технологических схем становится задачей технического творчества и выгодно сочетает применение логических методов творчества при установлении и классификации технологических схем с многокритериальными децизионными методами для выбора оптимальной технологической схемы.

În prezent, pentru determinarea topologiei tehnologice a instalațiilor (sintezei schemelor chimico-tehnologice — SCT), se folosesc următoarele metode: principiul descompunerii, principiul euristic, principiul algoritmic și principiul evoluționist [1—3].

În lucrare, se elaborează bazele și se exemplifică folosirea metodelor logice de creație tehnică la sinteza schemelor tehnologice în cazul unei linii de acid sulfuric ce folosește ca materii prime sulful elementar și gazele de cocserie cu hidrogen sulfurat.

Fluxul sintezei schemelor tehnologice

Aspectele teoretice legate de aplicarea metodelor logice de creație tehnică la sinteza schemelor tehnologice și a utilajelor pot fi urmărite în lucrarea [4]. În conformitate cu acestea, fluxul sintezei logice creative a SCT pentru exemplul considerat capătă forma din figura 1. Așa cum rezultă din figură, realizarea la nivel corespunzător a cercetării necesită formularea temei să cuprindă precizarea materiilor prime, a caracteristicilor produsului finit, precum și a condițiilor impuse procesului tehnologic, condiții care determină criteriile pentru evaluarea comparativă a schemelor tehnologice.

Evidențierea și evaluarea schemelor tehnologice posibile

În cazul sintezei de scheme tehnologice, deoarece mulțimile formatoare ale topologiei acestora constituie fazele procesului tehnologic, criteriile de clasificare a soluțiilor existente se referă la modul de realizare a fazelor tehnologice, iar ordonarea în diagrama de idei sau altă formă de sinteză a informațiilor trebuie să se facă pe faze tehnologice.

Pentru instalația de acid sulfuric folosind ca materii prime sulf și gaze cu H_2S, analiza procedeelor existente [5—10] a condus la diagrama de idei din figura 2. În continuare, aplicînd cercetarea morfologică prin diagrama de idei [10—12], s-a obținut mulțimea schemelor tehnologice. Pentru instalația de acid sulfuric considerată, luînd în consi-

Dr. ing. ION BALASANIAN și ing. LUMINIȚA LUPU, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. TITIANA OLAR, Combinatul Chimic — Tîrnăveni.
Ing. LUCIAN GAVRILĂ, Combinatul de Celuloză și Hîrtie „Letea" — Bacău.

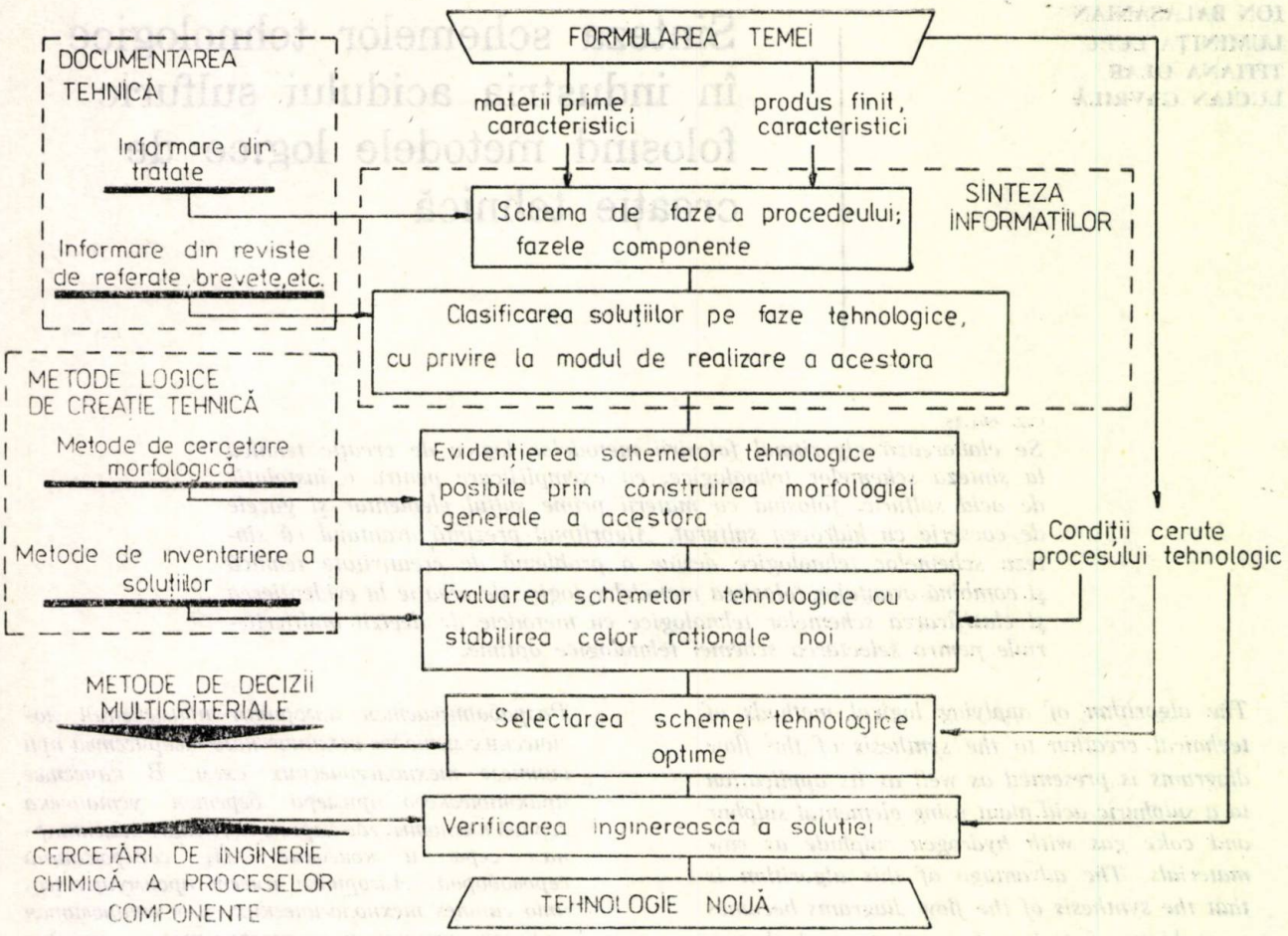


Fig. 1. Fluxul general al principiului de sinteză logică creativă a SCT.

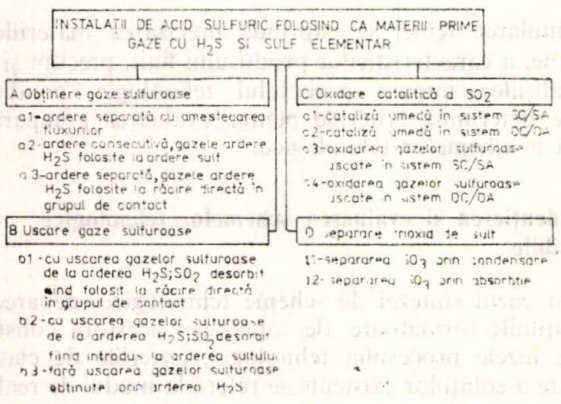


Fig. 2. Diagrama de idei a schemelor tehnologice pentru instalațiile de acid sulfuric folosind ca materii prime gaze cu H_2S și sulf elementar.

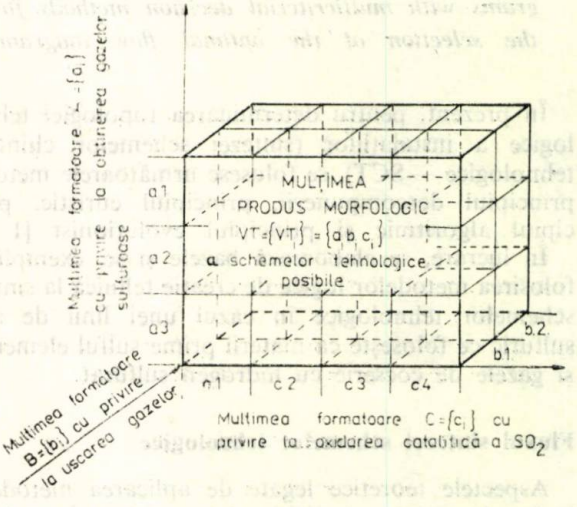


Fig. 3. Morfologia generală a schemelor tehnologice.

derație numai separarea prin absorbție a trioxidului de sulf, morfologia generală a schemelor tehnologice este prezentată în figura 3.

Mulțimea produs morfologic $VT = \{a_i b_i c_i d_i\}$, obținută prin extragerea unui singur element din fiecare mulțime formatoare în ordinea mulțimilor, permite evidențierea numărului de variante posibile de scheme tehnologice:

$$n_{VT} = n_A \cdot n_B \cdot n_C \cdot n_D = 3 \times 3 \times 4 \times 2 = 72$$

Pentru inventarierea celor 72 de variante de scheme tehnologice și clasificarea acestora în soluții neutilizabile din cauza neafinității elementelor combinate

(o), soluţii raţionale luate deja în consideraţie (x) şi soluţii raţionale încă neluate în consideraţie (1), s-a întocmit matricea de triere [11, 12].

O testare prealabilă a afinităţii elementelor combinate ale mulţimilor formatoare a condus la concluzia că elementele mulţimii formatoare C sînt incompatibile cu elementele b_1, b_2 pentru elementul d_1 şi cu elementul b_3 pentru elementul d_2. În aceste condiţii mai rămîn 36 de variante, pentru care, în scopul exemplificării principiului de sinteză logică creativă a SCT, s-a considerat situaţia redată în diagrama de triere din figura 4.

		C_1			C_2			C_3			C_4		
		a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3
d_1	b_1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	b_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	b_3	X	1	1	X	1	1	0	0	0	0	0	0
d_2	b_1	0	0	0	0	0		1	X	1	1	X	1
	b_2	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1
	b_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fig. 4. Diagrama de triere a variantelor schemelor tehnologice.

Din morfologiile raţionale noi au fost eliminate, ţinînd cont de posibilităţile tehnice actuale şi de cerinţele de protecţie a mediului ambiant [7—10, 13], variantele care conţin folosirea catalizei umede şi cele bazate pe cataliza simplă a gazelor sulfuroase uscate. În consecinţă, rămîn pentru departajare, folosind metodele de decizii multicriteriale, următoarele cinci variante de scheme tehnologice:

$$VT_1 = a_1b_1c_4d_2 \qquad VT_4 = a_2b_2c_4d_2$$

$$VT_2 = a_3b_1c_4d_2 \qquad VT_5 = a_3b_2c_4d_2$$

$$VT_3 = a_1b_2c_4d_2$$

Stabilirea şi ierarhizarea criteriilor pentru evaluarea comparativă a SCT

Criteriile $CR = \{CR_j\}$, în raport cu care urmează să se facă evaluarea comparativă a variantelor $VT = \{VT_i\}$, pot fi simple sau complexe şi pot avea semnificaţii diferite: prezenţa sau absenţa unei proprietăţi, aprecierea calitativă a unui factor etc. [14].

În cazul exemplului analizat, s-au ales pentru departajarea variantelor tehnologice considerate următoarele criterii:

CR_1 — indicele de recuperare a căldurii;
CR_2 — investiţia;
CR_3 — posibilitatea aplicării soluţiilor tehnice deja verificate în practică;
CR_4 — flexibilitatea şi siguranţa instalaţiei în exploatare.

Ierarhizarea criteriilor s-a făcut pe baza unei grile de trei valori şi a coeficienţilor de pondere [11]. Întocmirea grilei se bazează pe compararea criteriilor fiecare cu fiecare, inclusiv cu ele însele, calculele fiind redate în tabelul 1. În grilă, cu 0 s-a apreciat criteriul mai puţin important, cu x — criteriul la fel de important, iar cu 1 — criteriul mai important. Calculul punctajului s-a făcut acordînd un punct pentru 1 din grilă, 0,5 puncte pentru x şi zero puncte pentru 0. Punctajul a permis aprecierea ordinii de importanţă a criteriilor.

Tabelul 1

IERARHIZAREA CRITERIILOR PENTRU DEPARTAJAREA VARIANTELOR TEHNOLOGICE

	CR_1	CR_2	CR_3	CR_4	PUNCTAJ	%	NIVEL	γj	γj^*
CR_1	X	1	0	0	1,5	18,75	III	0,875	0,1162
CR_2	0	X	0	X	1,0	12,50	IV	0,333	0,0442
CR_3	1	1	X	1	3,5	43,75	I	4,750	0,6302
CR_4	1	1	0	X	2,8	25,00	II	1,571	0,2087
				TOTAL	8,0			$\Sigma\gamma = 7,529$	$\Sigma\gamma^* = 1,0$

Coeficienţii de pondere ai criteriilor (γ_j) s-au estimat folosind relaţia FRISCO [11]:

$$\gamma_j = \frac{P + \Delta P + m + 0{,}5}{N/2 - \Delta P'} \qquad (1)$$

unde:

P reprezintă punctajul criteriului j;
ΔP — diferenţa dintre punctajul criteriului j şi punctajul criteriului clasat pe ultimul loc;
m — numărul de criterii surclasate;
$\Delta P'$ — diferenţa dintre punctajul criteriului j şi punctajul criteriului clasat pe primul loc;
N — numărul de criterii.

Alegerea variantei optime folosind metode de decizii multicriteriale

Departajarea variantelor tehnologice luate în consideraţie s-a făcut folosind metodele de decizii multicriteriale: analiza criterială, metoda Electre şi metoda Leaderului.

1. *Selectarea variantei optime prin metoda analizei criteriale*

Aplicarea metodei necesită, odată precizate şi ierarhizate criteriile, parcurgerea următoarelor etape: atribuirea de note de contribuţie fiecărei soluţii cu privire la realizarea criteriilor şi, în final, întocmirea matricei consecinţelor care permite stabilirea variantei optime [11].

Notele de contribuţie (N_{ij}) ale fiecărei variante tehnologice la realizarea criteriilor s-au stabilit folosind tehnica matricei aprecierilor calitative. Calculele pentru matricea aprecierilor calitative sînt redate în tabelul 2, iar matricea notelor de contribuţie de ecuaţia (2):

$$NC = (N_{ij}) = \begin{array}{c} \\ VT_1 \\ VT_2 \\ VT_3 \\ VT_4 \\ VT_5 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} CR_1 & CR_2 & CR_3 & CR_4 \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0{,}33 & 0{,}5 & 1 & 0{,}33 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0{,}66 \\ 0{,}66 & 0 & 0 & 1 \\ 0{,}33 & 0{,}5 & 0{,}66 & 0{,}33 \end{pmatrix} \end{array} \qquad (2)$$

Tabelul 2

MATRICEA APRECIERILOR CALITATIVE

CR_j / VT_i	CR_1	CR_2	CR_3	CR_4
VT_1	slab	medii	f. bine	satisfăcătoare
VT_2	f. slab	mici	f. bine	slab
VT_3	f. bun	mici	f. bine	bună
VT_4	bun	mari	insuficient	f. bună
VT_5	slab	medii	bine	satisfăcătoare
limite note în scară	f. bine = 1 bine = = 0,66 slab = 0,33	mici = 1 medii = = 0,5 mari = 0	f. bine = 1 bine = = 0,66 suficient = 0,33	f. bună = 1 bună = = 0,66 satisfăcătoare = = 0,33
0—1	f. slab = 0		insuficient = 0	slab = 0

Folosind valorile pentru coeficienţii de pondere nenormalizaţi (tabelul 1), pe baza relaţiei (5), s-au calculat coeficienţii de pondere normalizaţi (γ_j^*), redaţi în ultima coloană din tabelul 1. Valorile indicatorilor de concordanţă şi de discordanţă, nenormalizaţi şi normalizaţi, calculate în baza relaţiilor (3) şi (4), respectiv (6) şi (7) sînt redate în tabelele matrice 4 şi 5.

Calculele privind utilizarea tehnicii diferenţei pentru alegerea schemei tehnologice optime sînt sistematizate în tabelul 6.

Aplicarea procedurii Hurwicz, în cazul indicatorilor nenormalizaţi, conduce la soluţia optimă:

$$VT_{OP} = \max_j [(0{,}675 - 0{,}67)_{VT_1}, (0{,}675 - 1)_{VT_2}, (0{,}791 - 1)_{VT_3}, (0{,}252 - 1)_{VT_4}, (0{,}0442 - 0{,}67)_{VT_5}] = \max_j [(0{,}005), (-0{,}325), (-0{,}209), (-0{,}748), (-0{,}625)] = VT_1$$

Tabelul 3

MATRICEA CONSECINŢELOR

CR_j / VT_i	CR_1			CR_2			CR_3			CR_4			CONSECINŢELE $\sum_j \gamma_j N_{ij}$
	γ_1	N_{i1}	$\gamma_1 N_{i1}$	γ_2	N_{i2}	$\gamma_1 N_{i2}$	γ_3	N_{i3}	$\gamma_3 N_{i3}$	γ_4	N_{i4}	$\gamma_4 N_{i4}$	
VT_1	0,875	0,33	0,2887	0,333	0,5	0,1655	4,75	1	4,75	1,571	0,33	0,5184	5,7226
VT_2		0	0		1	0,333		1	4,75		0	0	5,083
VT_3		1	0,875		0	0		1	4,75		0,66	1,0368	6,6618
VT_4		0,66	0,5775		0	0		0	0		1	1,571	2,1485
VT_5		0,33	0,2887		0,5	0,1655		0,66	3,135		0,33	0,5184	4,1076

În continuare s-a întocmit matricea consecinţelor, redată în tabelul 3, consecinţele definindu-se ca suma produselor dintre coeficienţii de pondere ai fiecărui criteriu şi notele de contribuţie a fiecărei variante la realizarea criteriilor pentru o variantă tehnologică.

Aşa cum rezultă din matricea consecinţelor, analiza criterială indică ca variantă optimă schema tehnologică $VT_3 = a_1 b_2 c_4 d_2$, pentru care consecinţele sînt maxime.

2. *Selectarea variantei optime prin metoda Electre*

Departajarea soluţiilor după criteriile considerate folosind metoda Electre s-a făcut păstrînd ierarhizarea criteriilor şi matricea notelor de contribuţie. Aplicarea metodei Electre la alegerea soluţiei mai eficiente se bazează pe calculul indicatorilor de concordanţă şi de discordanţă dintre două variante, soluţia optimă apreciindu-se prin modele de decizii în condiţii de incertitudine, dintre care în lucrare s-au folosit tehnica diferenţei şi procedura Hurwicz pentru probabilitatea egală a concordanţei şi discordanţei [14—18].

În aceste condiţii algoritmul aplicării metodei Electre pentru selectarea SCT optime este redat în figura 5.

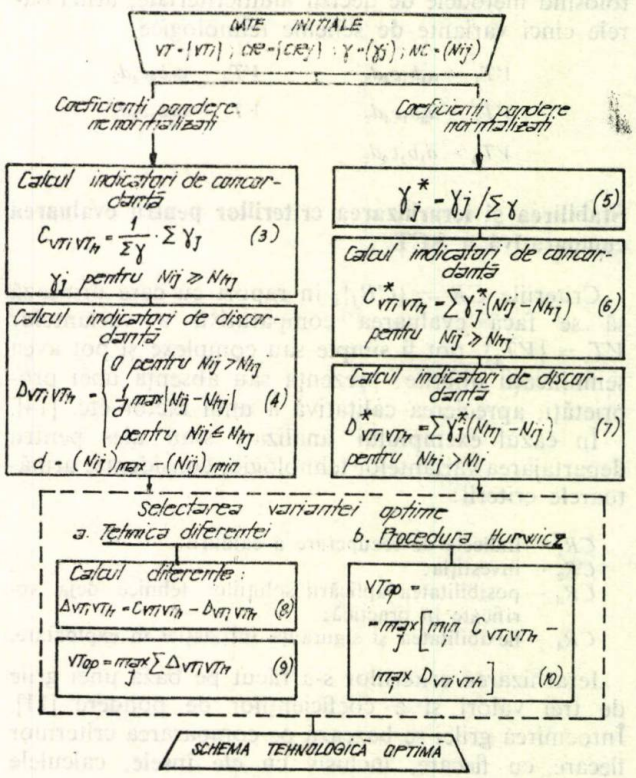


Fig. 5. Algoritmul aplicării metodei Electre pentru selectarea SCT.

Tabelul 4

VT_i \ VT_h	NENORMALIZATI ($C_{VT_i VT_h}$)					NORMALIZATI ($C^*_{VT_i VT_h}$)				
	VT_1	VT_2	VT_3	VT_4	VT_5	VT_1	VT_2	VT_3	VT_4	VT_5
VT_1		0,9557	0,6751	0,8837	1		0,1072	0,0221	0,6530	0,2145
VT_2	0,675		0,6751	0,6751	0,6751	0,0221		0,0442	0,6751	0,2366
VT_3	0,9557	0,9557		0,7913	0,9557	0,1467	0,2539		0,6704	0,3612
VT_4	0,3222	0,3222	0,2528		0,3222	0,1781	0,2854	0,0709		0,1781
VT_5	0,3691	0,3222	0,0442	0,6751		0	0,1072	0,0221	0,4385	

Tabelul 5

VT_i \ VT_h	NENORMALIZATI ($D_{VT_i VT_h}$)					NORMALIZATI ($D^*_{VT_i VT_h}$)				
	VT_1	VT_2	VT_3	VT_4	VT_5	VT_1	VT_2	VT_3	VT_4	VT_5
VT_1		0,5	0,67	0,67	0		0,0221	0,1467	0,1781	0
VT_2	0,33		1	1	0,33	0,1072		0,2539	0,2854	0,1072
VT_3	0,5	1		0,34	0,5	0,0221	0,0442		0,0709	0,0221
VT_4	1	1	1		0,5	0,653	0,6751	0,604		0,4385
VT_5	0,34	0,5	0,67	0,67		0,2145	0,2366	0,3612	0,1781	

Tabelul 6

VT_i \ VT_h	INDICATORI NENORMALIZATI						INDICATORI NORMALIZATI					
	$\Delta_{VT_i VT_h}$					$\sum \Delta_{VT_i VT_h}$	$\Delta^*_{VT_i VT_h}$					$\sum \Delta^*_{VT_i VT_h}$
	VT_1	VT_2	VT_3	VT_4	VT_5		VT_1	VT_2	VT_3	VT_4	VT_5	
VT_1		0,455		0,213	1	1,673		0,085	-0,124	0,475	0,214	0,657
VT_2	0,345		-0,325	-0,325	0,345	0,04	-0,085		-0,209	0,371	0,129	0,206
VT_3	0,455	0,045		0,451	0,455	1,406	0,124	0,209		0,599	0,339	1,271
VT_4	-0,678	-0,678	-0,748		0,178	-2,282	-0,475	-0,389	-0,599		-0,260	-1,723
VT_5	0,029	-0,178	-0,626	0,005		-0,077	-0,214	-0,129	-0,339	0,260		-0,421
	VARIANTA OPTIMA = VT_1						VARIANTA OPTIMA = VT_3					

iar în cazul indicatorilor normalizați, la varianta optimă:

$$VT_{OP} = \max_j [(0,0221 - 0,1781)^{VT_1}, (0,0221 - 0,2854)^{VT_2},$$

$$(0,1467 - 0,0709)^{VT_3}, (0,0709 - 0,6751)^{VT_4}, (0 - 0,3612)^{VT_5}] =$$

$$= \max_i [(-0,156), (-0,2633), (0,0758), (-0,6042),$$

$$(-0,3612)] = VT_3$$

3. *Selectarea variantei optime prin metoda Leaderului*

Potrivit acestei metode [19], alegerea variantei optime constă în stabilirea alternativei dominante a mulțimii variantelor tehnologice care concură la selecție. Algoritmul metodei este redat în figura 6.

Ierarhizarea variantelor se analizează mai ușor dacă se construiește, pentru fiecare criteriu în parte, graful dominanțelor după următoarele reguli:

— variantele reprezintă nodurile grafului;

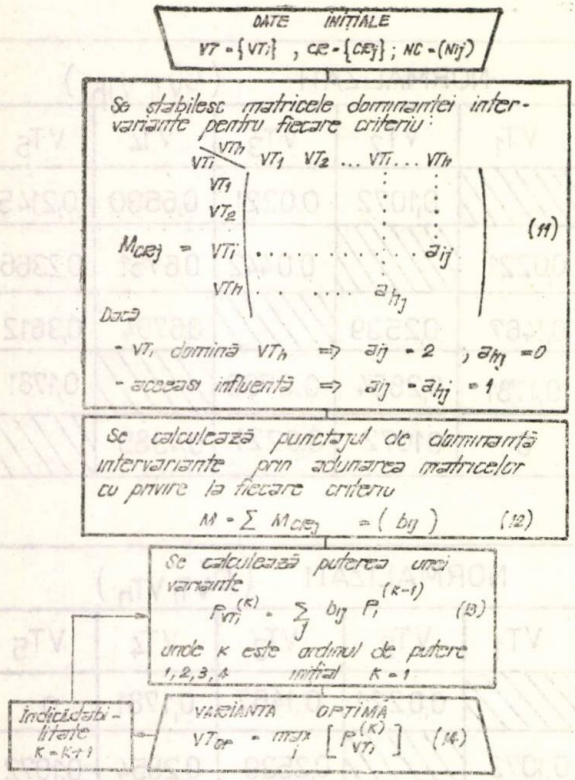


Fig. 6. Algoritmul aplicării metodei Leader pentru selectarea SCT.

— dacă varianta VT_1 domină varianta VT_h, arcul ce unește nodurile respective va fi orientat de la VT_1 spre VT_h;

— autodominanța fiecărei variante se reprezintă printr-o buclă și se acordă un punct;

— dacă variantele sînt la fel de influente una față de cealaltă, arcul dintre ele va fi orientat în ambele sensuri.

Acestui graf i se asociază o matrice pătratică, ale cărei elemente au valorile punctelor atribuite variantelor în funcție de dominanța acestora. Dominanța intervariante se stabilește pe baza matricei notelor de contribuție.

Referindu-ne la exemplul considerat, în figura 7, pentru fiecare criteriu, sînt construite grafurile și stabilite matricele dominanței asociate acestora.

Adunînd, conform algoritmului, matricele dominanței pentru fiecare criteriu, se obține matricea dominanței între variante:

$$M = \Sigma M_{CRj} = \begin{array}{c} \\ VT_1 \\ VT_2 \\ VT_3 \\ VT_4 \\ VT_5 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} VT_1 & VT_2 & VT_3 & VT_4 & VT_5 \end{array} \\ \begin{pmatrix} 4 & 5 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 4 & 3 & 4 & 4 \\ 5 & 5 & 4 & 5 & 6 \\ 4 & 4 & 3 & 4 & 4 \\ 3 & 4 & 2 & 4 & 4 \end{pmatrix} \end{array} \qquad (15)$$

Pentru stabilirea variantei optime, s-a considerat puterea iterativă de ordinul întîi ($K = 1$)). Calculele conduc la valorile:

$$P^1_{VT_1} = \sum_j b_{1j} = 21 \qquad P^1_{VT_4} = \sum_j b_{4j} = 19$$

$$P^1_{VT_2} = \sum_j b_{2j} = 18 \qquad P^1_{VT_5} = \sum_j b_{5j} = 17$$

$$P^1_{VT_3} = \sum_j b_{3j} = 25$$

ceea ce, conform condiției (14), indică VT_3 ca variantă optimă.

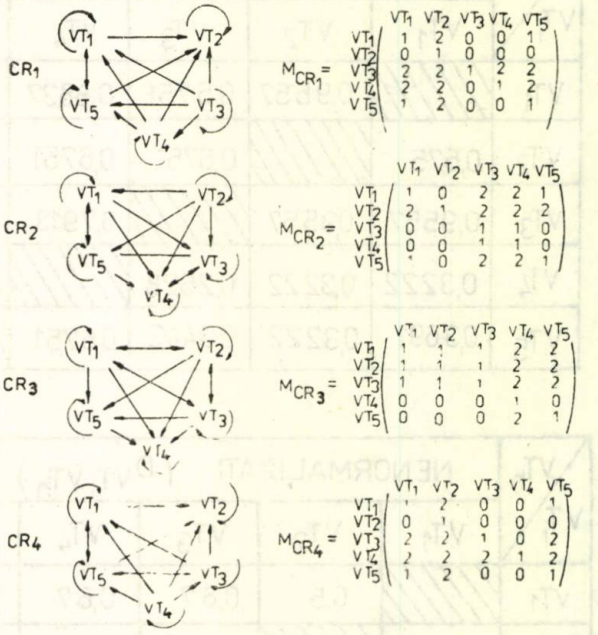


Fig. 7. Evaluarea matricelor dominanței intervariante pentru fiecare criteriu.

Tabelul 7

IERARHIZAREA SELECTĂRII VARIANTELOR CA SOLUȚIE OPTIMĂ

	VARIANTA OPTIMĂ						
	METODA ANALIZEI CRITERIALE	METODA ELECTRE				METODA LEADERULUI	FRECVENȚA
		INDICATORI NENORMALIZAȚI		INDICATORI NORMALIZAȚI			
		Tehnica diferenței	Procedura Hurwicz	Tehnica diferenței	Procedura Hurwicz		
VT_1		1	1				2
VT_2							—
VT_3	1			1	1	1	4
VT_2							—
VT_5							—

Sintetizînd rezultatele obținute prin aplicarea metodelor de decizii multicriteriale pentru selectarea schemei tehnologice optime (tabelul 7), se constată că varianta optimă nu rămîne aceeași. Ca urmare, s-a făcut o ierarhizare a soluțiilor optime, ceea ce a indicat ca schemă tehnologică varianta $VT_3 = a_1 b_2 c_4 d_2$.

Concluzii

S-a elaborat algoritmul folosirii metodelor logice de creație tehnică la sinteza schemelor tehnologice.

Aplicarea metodelor logice de creație tehnică prezintă avantajul că sinteza schemelor tehnologice devine o problemă de creativitate tehnică, schema selectată constituind o soluție nouă.

Algoritmul elaborat combină avantajos folosirea metodelor logice de creaţie cu privire la evidenţierea şi clasificarea schemelor tehnologice posibile cu folosirea metodelor de decizii multicriteriale pentru selectarea schemei tehnologice optime.

Metoda elaborată a fost aplicată la sinteza schemei tehnologice a unei instalaţii de acid sulfuric folosind ca materii prime sulful elementar şi gazele de cocserie cu hidrogen sulfurat.

Notaţii

$VT = \{VT_i\} = \{a_i b_i c_i d_i\}$ — mulţimea produs morfologic a schemelor tehnologice

A, B, C, D — mulţimi formatoare a mulţimii produs morfologic cu referire la obţinerea gazelor sulfuroase, uscarea gazelor sulfuroase, oxidarea catalitică a SO_2 şi separarea SO_3 (fazele procesului tehnologic)

a_i, b_i, c_i, d_i — elemente ale mulţimilor formatoare corespunzătoare (metode de realizare a fazelor tehnologice)

VT_{OP} — varianta tehnologică optimă

VT_i, VT_h — variante tehnologice

$CR = \{CR_j\}$ — mulţimea criteriilor pentru departajarea variantelor tehnologice

CR_j — criterii

γ_j, γ_j^* — coeficienţii de pondere nenormalizaţi şi normalizaţi

$NC = (N_{ij})$ — matricea notelor de contribuţie

N_{ij}, N_{hj} — note de contribuţie

$M = (b_{ij})$ — matricea dominanţei între variante

$M_{CRj} = (a_{ij})$ — matricea dominanţei între variante pentru fiecare criteriu

P^k_{VTi} — puterea de ordinul K a unei variante în îndeplinirea criteriilor

$C_{VT_iVT_h}, C^*_{V^-_iVT_h}$ — indicatori de concordanţă

$D_{VT_iVT_h}, D^*_{VT_iVT_h}$ — indicatori de discordanţă

Bibliografie

1. KAFAROV, V. V.,, Méthodes cybernétiques et technologie chimique", Editions MIR, Moscova, 1974.
2. KAFAROV, V. V., MEŞALKIN, V. P. şi PEROV, V. L., ,,Matematiceskie osnovî automatizirovannovo proiektirovania himiceskih proizvodstve", Izd. Himia, Moskva, 1979.
3. KAFAROV, V. V., ş.a., Him. Prom., nr. 9, 1981, p. 548.
4. BALASANIAN, I. şi OLAR, T., Lucrările celui de-al II-lea Simpozion naţional de inventii, Iaşi 1986, p. 165.
5. BALASANIAN, I., LEONTE, C. şi CALISTRU, C., ,,Tehnologia compuşilor cu sulf". Partea I. Litografia I. P. Iaşi, 1984.
6. AMELIN, A. G. şi IAŞKE, E. V., ,,Proizvodstvo sernoi kisloti", Visşaia Scola Moskva, 1980.
7. AMELIN, A. G., ,,Tehnologia Sernoi Kisloti", Izd. Himia, Moskova, 1983.
8. SANDER, U. H. F., ş.a., ,,Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid", The British Sulphur Corporation, London, 1984.
9. * * * Ullmans Encyklopadie der technischen Chemie, 15 Band, Urban and Schwarzenberg, Berlin, 1964.
10. * * * Sulfuric Acid Manufacture and Effluent Control, Noyes Date Corporation, New Jersey, 1971.
11. VERONE, P., ,,Inventica", Ed. Albatros, Bucureşti, 1983.
12. * * * ,,Bazele protecţiei creaţiei tehnice originale", 1985.
13. * * * Rev. Chim., 28, nr. 12, 1977, p. 1 203.
14. ANDRIAŞIU, M. ş.a., ,,Metode de decizii multicriteriale", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
15. OPREAN, D., ,,Metode şi tehnici utilizate în realizarea sistemelor informatice", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1980.
16. MIHUŢ, I.,,,Bazele conducerii întreprinderii", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
17. LĂŢESCU-BOLDIN, G. ş.a. ,,Cercetarea operaţională cu aplicaţii în economie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
18. BOLDUR, GH., ,,Fundamentarea complexă a procesului decizional economic", Ed. Ştiinţifică, 1973.
19. BERGE, C., ,,Théorie des graphes et ses applications", Dunod, Paris, 1967.

Intrat în redacţie: 27.X.1986

brevete

ULEIURI SINTETICE PENTRU INDUSTRIA PIELĂRIEI

Brevet R.S.R. nr. 90458

Invenţia se referă la uleiuri sintetice pentru industria pielăriei, folosite la obţinerea unor produse emulsionate utilizate în procesele de prelucrare a pieilor naturale. Uleiurile conform invenţiei conţin: 20—60% gr. ceruri alese dintre ceruri esterice sintetice nesaturate cu C_{26-36} şi ceruri alese dintre trigliceride vegetale ca, uleiul de floarea-soarelui şi soia, trigliceride nesaturate animale ca, uleiul de peşte şi trigliceride nesaturate sintetice de tip trioleină şi 0—20% gr. ulei mineral cu punctul de inflamabilitate de min. 140°C.

Invenţia are avantajul extinderii gamei de uleiuri sintetice folosite în industria pielăriei, la obţinerea unor produse emulsionabile necesare prelucrării pieilor.

Dosar nr. 115818
Data înregistrării: 27.09.84
Data publicării: 30.01.86
Int. Cl[4]: C10M1/02// C14C9/02

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Detergenţi — Timişoara

PROCEDEU DE PURIFICARE A CLORHIDRATULUI HIDRAT DE 1-(*p*-CLORBENZOIL)-3-[2-(DI-*n*-PROPILAMINO)-ETIL]-5-METOXI-2-METILINDOL

Brevet R.S.R. nr. 90050

Procedeul conform invenţiei constă în recristalizarea produsului conform titlului, dintr-un solvent ales între izopropanol şi apă. Produsul brut în amestec cu solventul în concentraţii de 4—15% se încălzeşte la 70—90°C, se adaugă cărbune pentru decolorare încălzind amestecul la reflux, după care se izolează produsul din filtrat prin răcirea lentă a soluţiei decolorate, menţinerea la 5—10°C, timp de 12 h, filtrare, spălare cu apă şi uscare.

Invenţia prezintă avantajul stabilirii unui procedeu de purificare convenabil, simplu şi eficace, pentru clorhidratul hidrat de 1-(*p*-clorbenzoil)-3-[2-(di-*n*-propilamino)-etil]-5-metoxi-2-metilindol, medicament cu proprietăţi antireumatice, antiinflamatorii şi analgezice.

Dosar nr. 116877
Data înregistrării: 25.12.84
Data publicării: 30.08.86
Int. C.[4]: C07D209/14

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti
Titular: Centrala Industrială de Medicamente, Cosmetice, Coloranţi şi Lacuri, Bucureşti

GHEORGHE MARIA

Estimarea parametrilor modelelor proceselor chimice

II. Utilizarea metodelor de gradient pentru soluționarea problemei de estimare*

C.Z.: 681.5.015

În scopul extremizării funcției obiectiv formulate în estimatorul adoptat, se utilizează în multe aplicații de estimare metode de gradient în prezența sau absența restricțiilor pentru variabile. Prezentarea sumară a trăsăturilor principalelor procedee de gradient existente în literatura de specialitate permit o bună alegere a metodei de rezolvare adecvate pentru o aplicație dată.

In order to find the extreme of the objective function formulated by means of an adopted estimator, gradient methods with or without variable constraints are used. A short description of the main characteristics of the gradient method, available in the technical literature, shows a good algorithm choice for solving a given problem.

С целью экстремизации функции объектив, разработанной в принятом оценителе применяют во многих случаях оценки градиентные методы в присутствии или отсутствии запретов для переменных. Краткое изложение особенностей главных градиентных способов, описанных в литературе, позволяет правильно выбирать метод решения какой либо заданной задачи.

Odată stabilit tipul de estimator recomandat, următorul pas în estimarea parametrilor modelului matematic îl reprezintă extremizarea funcției de eroare, predicție-experiment, utilizate. Reformulînd estimatorii utilizați [1, 2] în forma generală abordabilă prin metode de programare neliniară, se obține problema:

$$\underset{x}{\text{Min (Max)}}\ f(\mathbf{x});\ \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0};\ \mathbf{g}(\mathbf{x}) < \mathbf{0},$$

în care $\mathbf{x}$ reprezintă parametrii, iar $\mathbf{h}$, $\mathbf{g}$ sînt funcții ce intervin în restricțiile explicite sau implicite impuse problemei de extrem și care restrîng domeniul de căutare la un domeniu *fezabil*. Totodată, trebuie remarcat că evaluarea funcției f implică automat evaluarea repetată a ecuațiilor modelului matematic al procesului în scopul obținerii reziduurilor (predicție-experiment) necesare oricărui estimator utilizat.

În majoritatea cazurilor, funcția scop f este continuă și, de regulă pentru modelele proceselor chimice, neliniară. În consecință, tehnicile de optimizare utilizate aparțin domeniului programării neliniare. În ceea ce privește analiza soluției problemei de optimizare, sub aspectul obținerii unui optim global, local, sau doar a unui punct „șa" pentru aplicația dată, există numeroase lucrări teoretice care precizează condițiile necesare și suficiente de optim [3—11].

* Nota I a apărut în Rev. Chim. (București), 38, nr. 8, 1987, p. 705

Dr. ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

1. Metode de gradient în optimizarea neliniară fără restricții

Metodele clasice de aflare a extremului unei funcții se bazează pe anularea derivatei calculată analitic. Cum însă majoritatea modelelor proceselor chimice sînt neliniare și greu explicitabile într-o formă ușor derivabilă analitic, pentru aflarea punctelor de extrem, se folosesc în mod curent metode numerice iterative, care deplasează un punct în spațiul variabilelor, de la o soluție inițială către optim, printr-o secvență iterativă dependentă de metoda utilizată. Atingerea optimului nu se realizează printr-o singură deplasare (decît în unele cazuri, cu totul particulare), de aceea este necesară o secvență iterativă cu o relație de recurență.

Secvența iterativă curent utilizată în tehnicile de optimizare este un proces de urcare (coborîre):

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \lambda_k \mathbf{s}^k,$$

în care modificarea punctului din iterația k se face prin deplasarea pe o direcție $\mathbf{s}^k$ cu un pas convenabil ales λ_k. Parametrii $\mathbf{s}^k$, λ_k depind de metoda utilizată. O discuție a principalelor tehnici de gradient din literatura de specialitate este prezentată în cele ce urmează.

Tehnicile de optimizare cu evaluarea gradientului folosesc în calculul direcției $\mathbf{s}^k$ gradientul funcției f. În tabelul 1, sînt prezentate diverse metode de gradient pentru probleme fără restricții în variabile. Acestea se pot clasifica în metode de ordinul 1 (folosirea derivatei, ca, de exemplu, metoda pantei maxime), de ordinul 2 (folosirea hessianului, ca, de exemplu,

Tabelul 1

METODE DE GRADIENT PENTRU OPTIMIZAREA NELINIARĂ, FĂRĂ RESTRICȚII

Problema: $\max f(x)$; formulă iterativă $x^{K+1} = x^K + \lambda_K s^K$; condiția de convergență: $\nabla f(x^K)^T s^K > 0$

Direcția de căutare s^K	Pasul de căutare λ_K	Formule iterative pentru parametrii de procedură, condiții suplimentare (denumire metodă)	Bibliografie
1	2	3	4
$\nabla f(x^K)$	$\max f(x^K + \lambda s^K)$	(metoda pantei maxime, ordin 1)	[8]
$-H(x^K)^{-1} \nabla f(x^K)$	idem	$\nabla f(x^K)^T H(x^K) \nabla f(x^K) < 0$ îndeplinită în fiecare iterație (de pildă cu ajutorul algoritmului Greenstadt/16/) (metoda Newton, ordin 2)	[15]
$M_K M_K^T \nabla f(x^K)$ (pentru min f)	$\min_\lambda f(x^K - \lambda s^K)$	(variantă a metodei Newton) $M_{K+1} = M_K - \frac{(M_K M_K^T \nabla f_K) \Delta^T (\nabla f_K)}{(M_K M_K^T \nabla f_K)^T \Delta_K (\nabla f)}$; $K = 0,1, \ldots n-1$; $M_0 = i$ $Z_{K+1} = Z_K - \lambda_K \frac{(M_K M_K^T \nabla f_K)^T \nabla f_{K+1} (M_K M_K^T \nabla f_K)}{(M_K M_K^T \nabla f_K)^T \Delta_K (\nabla f)}$; $Z_0 = 0$. $\tilde{X} = X_n - \sigma \cdot Z_n$; $\sigma \neq 0, \gamma > 0$	[14]
$s^K = s^{K-1} + \frac{\nabla f_K}{\nabla f_K^T \nabla f_K}$ $s^0 = \frac{\nabla f_0}{\nabla f_0^T \nabla f_0}$		(metoda gradienților conjugați) gradienți ortogonali și condițiile: $\nabla f_h^T s^K = 1$; $\Delta_h^T (\nabla f) s^K = 0$ pentru $h = 0, 1 \ldots, K-1$	[17]
Modificare: $s^K = P_K \nabla f_K$	$\max_\lambda f(x^K + \lambda s^K)$	modificare: gradienții satisfac: $\max (\nabla f_K^T s)$ și $\Delta_h^T (\nabla f) s = 0$ cu soluția: $P_{K+1} = P_K \frac{P_K \Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T (\nabla f) P_K}{\Delta_K^T (\nabla f) P_K \Delta_K (\nabla f)}$, $P_0 = I$	[18], [9]
Modificare: $s^{K+1} = -\nabla f_{K+1} + s^K \cdot \frac{\nabla f_{K+1}^T \nabla f_{K+1}}{\nabla f_K^T \nabla f_K}$; $s^0 = -\nabla f_0$		modificare: idem, restartare după n pași $x^0 = x^n$; $\nabla f_0 = \nabla f_n$; $P_0 = -\sum_{l=0}^{n-1} \lambda_l \frac{s^l (s^l)^T}{\Delta_l^T (\nabla f) s^l}$ (metoda normei metricizate)	[20]
modificare: $s^K = s^{K-1} + \frac{\nabla f_K}{\Delta_K^T (\nabla f) \nabla f_K}$		idem	[21]
modificare: restaurare după n-pași $s^n = -\sum_{l=0}^{h=1} \cdot \lambda_l s^l \frac{\nabla f_l^T s^l}{\Delta_l^T (\nabla f) s^l}$	$\max_\lambda f(x^K + \lambda s^K)$	modificare: restartare după n-pași; $x^0 = x^{n+1}$; $\nabla f_0 = \nabla f_{n+1}$	[9]
$s^K = H_K \nabla f_K$	$\lambda_K = \text{Max } f(x^K + \lambda s^K)$	(metode cvasi-Newton sau de metrică variabilă) $H_{K+1} = H_K - \frac{\lambda_K s^K (s^K)^T}{\Delta_K^T (\nabla f) s^K} - \frac{H_K \Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T (\nabla f) H_K}{\Delta_K^T (\nabla f) H_K \Delta_K (\nabla f)} = H_{K+1}^{DFP}$ $-\nabla f_K^T H_K \nabla f_K < 0$; $H_0 = I$	[22, 23]

1	2	3	4
		variantă 1 $$H_{K+1} = H_K - \frac{(\Delta_K x + H_K \Delta_K (\nabla f))(\Delta_K x + H_K \Delta_K (\nabla f))^T}{\Delta_K^T (\nabla f)(\Delta_K x + H_K \Delta_K (\nabla f))}$$	[13] [24]
		variantă 2 $$H_{K+1} = \left(I - \frac{\Delta_K x \Delta_K^T (\nabla f)}{\Delta_K^T (\nabla f) \Delta_K x}\right) H_K \left(I - \frac{\Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T x}{\Delta_K^T (\nabla f) \Delta_K x}\right) - \frac{\Delta_K x \Delta_K^T x}{\Delta_K^T (\nabla f) \Delta_K x}$$	[25] [26]
		variantă 3 $$H_{K+1} = H_{K+1}^{DFP} + \alpha V_K (V_K^T);\ \alpha \neq 0$$ $$V_K = \frac{\Delta_K x}{\Delta_K^T (\nabla f) \Delta_K x} - \frac{H_K \Delta_K (\nabla f)}{\Delta_K^T (\nabla f) H_K \Delta_K (\nabla f)}$$	[13]
$s^K = H_K \nabla f_K$	$\lambda_K = \mathrm{Max}\, f(x^K + \lambda s^K)$	*variantă 4* $$H_{K+1} = H_K - \frac{H_K \Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T (\nabla f) H_K}{\Delta_K^T (\nabla f) H_K \Delta_K (\nabla f)} + \eta^* \frac{\Delta_K x \Delta_K^T x}{\Delta_K^T x \Delta_K (\nabla f)},\ \eta^* > 0$$ $$H_{K+1} = H_K - \frac{\Delta_K x \Delta_K^T (\nabla f) H_K}{\Delta_K^T x \Delta_K (\nabla f)} - \frac{H_K \Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T x}{\Delta_K^T x \Delta_K (\nabla f)} + \left(\eta^* + \frac{\Delta_K^T (\nabla f) H_K \Delta_K (\nabla f)}{\Delta_K^T x \Delta_K (\nabla f)}\right) \cdot \frac{\Delta_K x \Delta_K^T x}{\Delta_K^T x \Delta_K (\nabla f)}$$	[27]
		variantă 5 reiniţializare H după n-paşi (n = nr. de variabile) $$H_n = \sum_{k=1}^{n} \frac{\Delta_K x \Delta_K^T x}{\Delta_K^T (\nabla f) \Delta_K (\nabla f)}$$	[28]
		variantă 6 $\Delta_{K+1} f = H_K \Delta_K x$; $H_{K+1} = H_K + G_K$ de forma: $$H_{K+1} = H_K - \frac{\eta_K \Delta_K x H_K + H_K \Delta_K x \eta_K^T}{\Delta_K^T x H_K \Delta_K (\nabla f)} + \frac{\Delta_K^T (\nabla f) \eta_K H_K \Delta_K x \Delta_K^T x H_K}{(\Delta_K^T x H_K \Delta_K (\nabla f))^2}$$ în care: $\eta = H\mu$; $\mu = \Delta(\nabla f) - G \Delta x$	[29]
		variantă 7 $$H_{K+1} = H_K - \frac{\eta_K \Delta_K^T (\nabla f) H_K + H_K \Delta_K (\nabla f) \eta_K^T}{\Delta_K^T (\nabla f) H_K \Delta_K (\nabla f)} + \frac{\Delta_K^T (\nabla f) \eta_K H_K \Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T (\nabla f) H_K}{(\Delta_K^T (\nabla f) H_K \Delta_K (\nabla f))^2}$$ $(\Delta_{K+1} f)$ indentic	[23] [16]

1	2	3	4
		variantă 8	
		$H_{K+1} = H_K - \frac{\gamma_K \Delta_K^T x + \Delta_K x \gamma_K^T}{\Delta_K^T x \Delta_K (\nabla f)} + \frac{\Delta_K^T (\nabla f) \gamma_K \Delta_K x \Delta_K^T x}{(\Delta_K^T x \cdot \Delta_K (\nabla f))^2}$;	[30], [31], [33], [34]
		$\Delta_{K+1} f = \Delta_{K+1} x$	
$s^K = H_K \nabla f_K$	$\max_\lambda (f^K + \lambda s^K)$	*variantă 9*	
		$H_{K+1} = H_K - \frac{\gamma_K \Delta_K^T (\nabla f) + \Delta_K (\nabla f) \gamma_K^T}{\|\Delta_K (\nabla f)\|^2} +$	
		$+ \frac{\Delta_K^T (\nabla f) \gamma_K \Delta_K (\nabla f) \Delta_K^T (\nabla f)}{\|\Delta_K (\nabla f)\|^4}$; $\Delta_{K+1} f = \Delta_{K+1} (\nabla f)$	[32]

Notații: $\Delta_K x = x_{K+1} - x_K$; ∇f este gradientul lui f; H este hessianul lui f sau altă aproximație a sa; $\|\cdot\|$ este norma Euclidiană; indice superior T semnifică transpusa; -1 inversa unei matrici

metoda Newton), și metode cvasi-Newton (sau de metrică variabilă, VMM) care folosesc o aproximație iterativă de ordinul 1 sau 2 a hessianului funcției obiectiv. De obicei, pasul λ_k nu se păstrează constant în cursul iterațiilor, ci se alege maximal, prin optimizare. Există metode (de exemplu, metoda Davidon-Fletcher-Powell, DFP), la care precizia de evaluare a acestuia este de maximă importanță pentru convergența algoritmului.

În general, la metodele de ordinul 1, convergența este liniară. Pentru funcții pătratice, deplasarea se face în „zig-zag", ceea ce scade eficiența algoritmului. Ea scade și mai mult la atingerea unei „văi" sau a unei „creste" pe suprafața de răspuns. Metodele de ordinul 2 au o convergență pătratică, pentru o funcție pătratică minimul atingîndu-se într-un singur pas. Volumul de calcul este mai mare la aceste metode, iar hessianul trebuie păstrat pozitiv definit, convergența fiind însă foarte bună în special în zona de lîngă optim.

Metodele cvasi-Newton folosesc o aproximație a hessianului în fiecare iterație. La metoda DFP, de pildă, după n pași (n fiind numărul de variabile) aproximația $\mathbf{H}_k$ (tabelul 1) devine egală cu hessianul, dacă funcția este pătratică. Aceste metode combină, în general, panta maximă (cu convergență bună la depărtare de optim) cu metoda Newton (convergență bună lîngă optim). Matricea $\mathbf{H}_k$ este pozitiv definită și formula sa de iterare depinde de fiecare variantă de metodă în parte. Deoarece păstrarea direcțiilor conjugate depinde, în cursul iterațiilor, de precizia evaluării λ_k și $\nabla\mathbf{f}$, este preferabilă evitarea derivatei numerice [12]. Din acest motiv, au fost dezvoltate metode *VMM* adaptive, care nu cer precizie prea mare la calculul λ_k și evaluarea $\nabla\mathbf{f}$ [13, 14, 90]. Metodele VMM au convergență pătratică pentru funcții pătratice și o convergență foarte bună pentru alte funcții. În general, metodele VMM trebuie reinițializate cînd $\mathbf{H}_k$ devine singulară sau supradeterminată (minim pe o direcție).

Un caz particular al metodelor de gradient a fost dezvoltat pentru funcții de forma $F(\mathbf{x}) = \mathbf{f}^T(\mathbf{x})\mathbf{f}(\mathbf{x})$, adică pentru estimarea cu ECMMP (estimatorul cele mai mici pătrate). În tabelul 2, sînt prezentate cîteva variante ale acestor metode, mai importantă fiind cea a lui Marquardt, bazată pe o modificare a metodei Gauss-Newton. Metoda Gauss liniarizează funcția obiectiv în vecinătatea punctului iterativ. În acest caz, matricea $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ trebuie să fie nesingulară și pozitiv definită. Pentru a face direcția de căutare mai favorabilă, metoda Marquardt combină metodele Gauss și panta maximă prin intermediul unui scalar μ_k. Diversele variante se deosebesc prin calculul acestui scalar, prin folosirea sau nu a „istoricului" căutării. În concluzie, metodele de gradient posedă o convergență rapidă, dar puternic dependentă de punctul de start ales. În plus, la unele metode, cerințe suplimentare de precizie în evaluarea gradientului limitează aplicarea acestora pentru modele foarte complexe, multiparametrice.

2. Metode de gradient în optimizarea neliniară cu restricții

Principalele metode de gradient folosite în probleme de extrem cu restricții, descrise în tabelul 3, se pot clasifica în mai multe categorii, prezentate sumar în continuare.

Metodele bazate pe *funcții de penalizare* rezolvă o secvență de probleme fără restricții, obținute prin adăugarea la funcția obiectiv a unor funcții ce conțin restricțiile. Dacă constrîngerile sînt inactive, aceste funcții au valori neglijabile. În caz contrar, ele „penalizează" funcția obiectiv, mărindu-i sau micșorîndu-i valoarea. Alegerea funcțiilor de penalizare este diferită de la metodă la metodă, și, în general, se urmărește să se atribuie unele proprietăți de regularitate funcției obiectiv mărite obținute, $L(\mathbf{x})$, denumită și funcție Lagrange. În acest scop, se tinde ca restricțiile de tip egalitate să fie satisfăcute în etapa finală a optimizării. Funcțiile de tip *barieră* sînt tot funcții de penalizare, dar ele devin active exact la încălcarea restricțiilor și nu treptat, cu apropierea punctului de căutare de marginea domeniului fezabil.

Tabelul 2

METODE DE GRADIENT PENTRU OPTIMIZAREA NELINIARĂ FĂRĂ RESTRICȚII, SPECIFICE METODEI CELOR MAI MICI PĂTRATE

Problema: Min $F(x) = f^T(x)\, f(x) = \Sigma_i f_i^2(x)$;

Formula de modificare iterativă $\Delta_K x$	Parametrii procedură (denumire metodă)	Bibliografie
$\Delta_K x = -\left(J_K^T J_K\right)^{-1} J_K^T f_K$	$\left(J_K^T J_K\right)$ nesingulară, pozitiv definitivă (metoda Gauss)	[35]
Variantă: $\Delta_K x = \lambda_K (\Delta_K x)_{Gauss}$	$\lambda_K = \underset{\lambda}{\text{Min}}\ F(x^K + \lambda \Delta_K x)$	[36]
$\Delta_K x = -\left[J_K^T J_K + \mu_K i\right]^{-1} \cdot J_K^T f_K$	(metoda Marquardt-Levenberg)	[37]
	$\mu_K = \left(J_K^T J\right)/J_0$	[38]
	$\mu_K = \left[3\, J_K^T \left(J_K^T J_K\right) J_K\right]/\left(J_K^T J_K\right)$	[32]
	$\mu_K = \begin{cases} \mu_{K-1}/\nu, \text{ dacă } R > \rho,\ 1 < \nu \leq 10,\ \rho = 0{,}25 \\ \mu_{K-1} \cdot \nu, \text{ dacă } R < \rho,\ \nu = 2 - \dfrac{\Delta_K F}{\Delta_K x J_K^T f_K},\ \rho = 0{,}25 \\ 0, \text{ dacă } \mu_K < \left\|\left(J_K^T J_K\right)^{-1}\right\|^{-1} \end{cases}$ în care $R = \dfrac{(\Delta_K F) \text{ calculat}}{(\Delta_K F) \text{ prezis}}$	[40],
	$\mu_K = \{10^{1/8}, 10^{1/4}, 10^{1/2}, 10^1, 10^2\} = \left\{\mu_K^i\right\}$, i = 1, . . ., 5, în care	
	$i = \begin{cases} i \text{ anterior} - 1, & \text{ptr. SI, IS (pași anteriori)} \\ i \text{ anterior} - 1, & i \text{ anterior} < 1. \text{și.SSI, ISI, IIS} \\ i \text{ anterior} + 1, & \text{ptr. i anterior} < 5 \text{ și SSS} \\ 3, & \text{ptr. i anterior} < 3 \text{ și III} \\ i \text{ anterior}, & \text{ptr. alte situații, notații: I, insucces, S, succes,} \\ & \text{(în extremizare F).} \end{cases}$	[41]
$\Delta_K x = \gamma_K h_K$ $h_K = \left[J_K^T J_K + B_K^T B_K\right]^{-1} J_K^T f_K$	în care: $B_K^T B_K = \mu_K^2 I + \mu_K^2 \left(J_K^T J_K + \mu_K^2 I\right)^{-1}$; $\nu_K, \mu_K \geqslant 0$	[42],
	(pentru $B_K = 0$ se obține metoda Gauss-Newton, pentru $B_K = \mu_K I$ se obține metoda Marquardt-Levenberg).	[43], [44]
$\Delta_K x = (1 - \theta)\left[-H_K^{-1} J_K\right] + \theta\left[-J_K^{-1} f_K\right]$	variantă: $0 \leq \theta \leq 1$	[45]
	(pentru $\theta = 0$ se obține metoda Gauss, pentru $\theta = 1$, se obține metoda pantei maxime)	

Notații: $J_K = \nabla f(x^K)$; $\Delta_K x = x^{K+1} - x^K$; H_K notează matricea hessian, $\|\cdot\|$ norma euclidiană.

Dezavantajele funcțiilor de penalizare apar cînd funcția obiectiv și restricțiile nu au proprietăți de regularitate suficient de bune [9, 46, 47]. De asemenea, erorile iterative în calcul pot duce la „răucondiționare" în jurul soluției, cînd diferența dintre cea mai mare și cea mai mică valoare proprie a hessianului funcției L este mare, ceea ce face inaplicabilă optimizarea cu metode de ordinul 1 sau 2 (secțiunea 1 și [48, 49]). Alte dezavantaje ale metodei funcțiilor de penalizare se referă la numărul mare de rezolvări de probleme fără restricții. Datorită distorsionării funcției obiectiv cu funcții suplimentare, convergența este de cele mai multe ori slabă, iar erorile de calcul pot duce la încălcarea unor condiții de convergență. O parte din aceste dificultăți pot fi depășite prin folosirea unor funcții L de tip special [50, 51]. Alegerea multiplicatorilor r° este foarte importantă [52], deoarece aceștia trebuie să confere proprietăți de netezire pentru funcția L. În cursul iterațiilor, multiplicatorii trebuie variați astfel încît ponderea lor să se micșoreze către optim. În general, dacă o restricție este încălcată des, ponderea ei (r) trebuie mărită. Valori prea mari ale lui r împiedică atingerea ușoară a restricțiilor, dar pot duce la nedeterminări și rău condiționare în optimizarea funcției Lagrange. Valori prea mici pentru r duc la încălcarea relativ ușoară a restricțiilor, afectînd viteza de convergență. Restricțiile de tip egalitate se preferă a fi eliminate într-un punct iterativ, prin rezolvarea unui sistem de ecuații (liniar sau neliniar), în raport cu

Tabelul 3

METODE DE GRADIENT PENTRU OPTIMIZAREA CU RESTRICȚII

(Problemă: Min $f(x) \geqslant 0$; $h(x) = 0$)

Relații de calcul, funcție obiectiv (denumire metodă)	Parametrii procedură	Bibliografie
1	2	3
(metoda funcțiilor de penalizare, barieră) 1) $L(x, r) = f(x) + \sum_i \left(r_i^K\right)_i^{\alpha} H(h_i(x)) + \sum_i \left(r_i^K\right)_i^{\alpha} G(g_i(x))$	r^K descrescător cu K $\alpha_i = \pm 1$; $G \to \infty$; $G \to 0$; $G > 0$, $g < 0$ $g \to 0^+$; $g \to 0^-$; $g = 0$, $g < 0$ punct exterior; punct exterior; mixte	[61]
2) $L = f + \frac{1}{\sqrt{r^K}} \sum_j h_j + r^K \sum_j \frac{1}{g_j}$ $L = f + \frac{1}{r^K} \sum_j h_j^2 - r^K \sum_j \ln g_j$	$r^0 = 1$ sau $r^0 = -\frac{\nabla^T f_0 \nabla R_0}{\|R_0\|^2}$ $R_0 = \sum_j \frac{1}{g_j^0}$; $r^0 = \sqrt{\frac{\nabla^T f_0 [\nabla^2 R_0]^{-1} \nabla f_0}{\nabla^T R_0 [\nabla^2 R_0]^{-1} \nabla R_0}}$ $r^K = r^{K-1}/C$; $C = 4$	[62] [52]
3) $L = [f_{K-1} - f_K] \prod_j g_j(x^K)$		[63]
4) $L = f + \sum_{i=1}^{m} \delta_i r_i g_i^2(x)$ (rezolvare cu metoda căutării aleatoare)	$r_i^0 = \frac{0{,}02}{m g_i(x_0) f(x_0)}$; $\delta_i = 0$, pentru violare restricții; $\delta_i = 1$, neviolare	[64]
5) $L = f + r^K \sum_i \left(h_i^2 - 2h_i \theta^K\right)$; $g(x) \geqslant 0$ transformate în egalități cu formula: $\min\{g_i - \theta, 0\}$ sau $\min\{g_i, 0\}$	$r^0 = 1$; $\theta^0 = 0$; $r^{K+1} = \begin{cases} 10^K, \text{ insucces} \\ r^K, \text{ succes} \end{cases}$ $\theta^{K+1} = \begin{cases} \theta^K/10, \text{ insucces} \\ \theta^K + 2r^K \left[\nabla^2_{\theta\theta} L_K\right]^{-1} h^K, \text{succes} \end{cases}$	[50]
6) $L = f + r_K \sum_i \ln g_i(x)$		[65]
7) $L = f + \sum_i r_i (h_i - \theta_i)^2$ $L = f + \sum w_i h_i + r \sum h_i^2$		[66], [67] [20]
8) $L = f + \frac{1}{2} \sum \sigma_i (h_i - \theta_i)^2$	$\sigma_i \geqslant 0$ sau $\sigma_i = 1$; $\theta = 1/\sqrt{2}$	[51]
9) $L = f + \sum_i \begin{cases} -\lambda_i h_i + \frac{1}{2} \sigma_i h_i^2, & h_i \leqslant \lambda_i/\sigma_i \\ -\frac{1}{2} \lambda_i^2/\sigma_i, & h_i < \lambda_i/\sigma_i \end{cases}$	$\sigma_i, \lambda_i \geqslant 0$	[68]
10) $L = f - \sum_i \lambda_i h_i$; rezolvare cu metoda Newton (procedura Solver) $x^{K+1} = x^K + \delta^K$; $[\nabla^2 L]^K \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta \lambda \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \nabla_x L^K \\ \nabla_\lambda L^K \end{pmatrix}$	$\nabla^2 L = \begin{pmatrix} \nabla^2 f - \Sigma \lambda \nabla^2 h & -\nabla h \\ -\nabla^T h & 0 \end{pmatrix}$	[69], [71], [72], [73],

1	2	3
(metoda funcţiilor de penalizare exacte)		
11) $L = f - \lambda^T(x)\, h(x) + \frac{1}{2}\sigma h^T(x)\, I h(x)$; restricţii liniarizate local: $h^K = -A_K^T \Delta x$	λ rezultă din $A^T \lambda = \nabla f$	[74]
12) $L = \left\| \begin{matrix} f(x) - f^* \\ h_1(x) \\ \cdots\cdots \\ h_m(x) \end{matrix} \right\|_P$ (normă L_p)	f^* — fixat	[75]
13) $L = \left(\sum_{i=0}^{m} f_i^P \right)^{1/P}$; $f_0 = f(x) - f^*$; $fi = f(x) - f^* - \alpha_1 h_1(x)$	f^*, α_1 — fixaţi	[76]
(metoda gradientului proiectat şi modificări) restricţii liniare sau liniarizate, de forma $A^T x = b$; $C^T x \geqslant d$ $x^{K+1} = x^K + \lambda_K s^K$; $s^K = P_K \nabla f_K$	$\lambda_K = \text{Min } f(x^K + \lambda s^K)$ $P = [I - A^T (AA^T)^{-1} A]$	[55]
$s^K = H^K \nabla f_K$; $H^K = [(I - P)^T \nabla^2 f (I - P)]^+$; $P = CC^+$	C^+ este pseudo inversă $C^+ = (C^T C)^{-1} C^T$	[77]
$s_K = z(-(z^T \nabla^2 f_K z)^{-1}) z^T \nabla f_K$ (gradient proiectat combinat cu cvasi-Newton) $s^K = Zy^K$; y^K furnizat de $(z^T \nabla^2 f_K z) y = -z^T \nabla f_K$ (gradient proiectat combinat cu Newton)	$z^T A = 0$, furnizează z	[78, 79] [80]
$x^{K+1} = x^K + \lambda_K s^K$; (gradient proiect combinat cu metoda cvasi-Newton) $s_i^K = \begin{cases} -\gamma^K (H_K \nabla f_K)_i, & \text{pentru componentele i inactive } (\gamma^K = 1) \\ -\gamma^K x_i^K & \text{pentru componentele i aproape active (cu o toleranţă } \delta); \gamma^K = \min\left(x_i^K / s_i^K\right) \\ 0, & \text{pentru componentele i active} \end{cases}$	H_K corespunzător metodei Newton sau cvasi-Newton utilizate. $\nabla^T f_K s^K \leqslant 0$	[47]
$x^{K+1} = x^K + \overline{\Delta x}$ $\overline{\Delta x} = -H(\nabla f + \nabla^T h \cdot \lambda)$; $\Delta x = -H \nabla^T h (\nabla h H \nabla^T h)^{-1} h$ $L = f + \sum_i \lambda_i h_i + \frac{1}{2} \sum K_i h_i^2$ (metoda gradientului proiectat combinat cu metofa funcţiilor Lagrange)	λ, k — variate optimal H = corespunde metodei cvasi-Newton utilizate pentru minimizare L	[57]
$s_i^K = \begin{cases} -(\nabla_K h^i)^{-1} y_i^K$; dacă există restricţii i inactive $-\nabla f_K^i + \frac{\|\nabla f_K\|^2}{\|\nabla f_{K-1}\|^2} s_i^{K-1}$, dacă toate restricţiile i sînt active		[81], [83]
(metoda gradientului redus generalizat)	y_i^K este dat de: $\frac{1}{2} \Sigma [-\nabla h_K]^{-1} \nabla f_K]^2$, dacă $\Sigma \leqslant 1$ şi i al restricţiei inactive. $(\Sigma[-\nabla h_K]^{-1} \nabla f_K)^2/2$ (Σ (− $-\nabla h_K)^{-1} \nabla f_K$ $\Sigma > 1$, i restricţie inactivă $(\nabla h_K)^{-1} \nabla f_K$, i restricţie activă.	
(metoda proiecţiilor pentru probleme CMMP, $\min F = f^T f$; $Ax \geqslant b$) $s^K = -P_K \left[J_K^T J_K + \mu I\right]^{-1} \nabla F_K$ (metoda gradient proiectat combinat cu metoda Marquardt)	$\mu > 0$, a·î·$(s^K)^T \nabla F_K < 0$ P_K matrice de proiecţie Rosen	[84]
$\Delta_K x = -2\left(J_K^T J_K + \mu_K I\right)^{-1} J_K^T f_K$ (metoda direcţiilor fezabile combinată cu metoda Marquardt) J_K, $\Delta_K x$ de dimensiunea restricţiilor inactive	restricţiile active depăşite prin creşterea funcţiei, minimizare Lagrangian	[85]
restricţii de tipul $Ax = b$; $s^K = zy_K$; y dat de $(z^T \nabla^2 f_K z) y = -z^T \nabla f_K$ (metoda proiecţiei combinată cu metoda Gauss-Newton)	z rezultă din $z^T A = 0$	[24], [80]

1	2	3
(metoda liniarizării succesive) Restricţii $g_i(x) \geqslant b (i = 1, \ldots, r)$; $g_i = 0 (i = r + 1, \ldots, s)$ rezolvare în pasul K a problemei de programare liniară, rezultată prin liniarizare. $f = f_K + \nabla^T f_K \Delta x$; $g = g_K + \nabla^T g_K \Delta x \geqslant 0 (= 0)$	f, g — îndeplinesc condiţia Lipschitz cu constantă subunitară	[86], [54]
(metoda direcţiilor fezabile) $x^{K+1} = x^K + \lambda_K s^K$; s^K generat optimal, fezabil, satisfăcînd problema de programare liniară $\begin{cases} \max\limits_{s^K} x_0 \text{ (Restricţii } g(x) \leqslant 0) \\ \nabla^T f_K \cdot s^K + x_0 \leqslant 0 \\ g_K + \nabla^T g_K s^K + x_0 \leqslant 0 \end{cases}$	$\lambda_K = \text{Min } f(x^K + \lambda s^K)$	[9], [10]
(metoda eliminării neliniare) Restricţii $h(x) = 0$ $\Delta_K x$ şi λ^{K+1} se determină în fiecare iteraţie prin rezolvarea (cu metoda Newton-Raphson) a sistemului neliniar rezultat prin transformare neliniară de coordonate. $\begin{cases} (\nabla^2 f - \lambda^K \nabla^2 h_K) \Delta x = \alpha (\nabla h_K \cdot \lambda - \nabla f_K) \\ h(x^K + \nabla x) = 0 \end{cases}$	$\alpha > 0$	[9], [87], [53], [47]
(metoda subproblemelor convexe) f(x) = convex; Domeniul de căutare este neconvex variante: — zonare în subdomenii convexe — tăieturi cu plan pentru obţinerea de subdomenii convexe — cutarea hiperplanelor (domenii convexe contractabile iterativ)		[88], [89], [54]

Notaţii: indicele inferior K notează valorile evaluate în iteraţia K; ∇ notează gradientul, iar ∇^2 Hessianul funcţiei; $\| \cdot \|$ semnifică norma euclidiană; $\Delta_K x = x^{K+1} - x^K$; indicii superiori T şi -1 notează transpusa şi inversa matricii

atîtea variabile cîte restricţii sînt [46]. Această rezolvare este echivalentă cu o transformare neliniară sau liniară în variabile [53, 47].

Metodele bazate pe *aproximarea liniară* succesivă a funcţiilor necesită evaluarea derivatelor în fiecare pas, de obicei numeric pentru modelele neliniare de procese, ceea ce duce la imprecizie în calcul. Pe de altă parte, liniarizările sînt valabile pe domenii restrînse (cu condiţii Lipschitz cu constantă subunitară pentru derivate [54]), ceea ce impune paşi iterativi mici. De regulă, se liniarizează doar restricţiile, mai rar funcţia obiectiv, şi se aplică una dintre metodele descrise în continuare.

Metoda *proiecţiilor* [55], în varianta ei originală, foloseşte o metodă de gradient fără restricţii (de pildă panta maximă), iar direcţia de căutare este aleasă pentru a satisface condiţia de fezabilitate, prin proiectarea sa ortogonală pe subspaţiul liniarizat al restricţiilor active. Dacă restricţiile sînt neliniare, eficacitatea metodei este scăzută, deoarece paşii se aleg mici şi liniarizările restricţiilor trebuie refăcute în fiecare iteraţie. Eficacitatea metodei poate creşte dacă se foloseşte o metodă de gradient performantă (exemplu cvasi-Newton, Marquardt, Gauss-Newton ş.a.). Dacă la optimizarea fără restricţii pe intersecţia constrîngerilor active se alege panta maximă, se ajunge la o variantă a metodei de gradient numită metoda *gradientului proiectat*. Modificări ale metodei proiecţiei duc la o convergenţă ridicată, chiar pentru restricţii neliniare. Astfel, restricţiile se tratează ca active, inactive şi aproape active (cu o toleranţă dată, mică), ceea ce preîntîmpină slaba convergenţă. Transformările liniare sau neliniare de coordonate au acelaşi efect pozitiv [47]. Combinaţii cu metoda funcţiilor Lagrange permit folosirea unor corecţii suplimentare (paşi de restabilire) care să rezolve problemele ridicate de restricţiile neliniare [28, 56, 57]. Eficacitatea este în aceste cazuri mai bună decît cea a metodei direcţiilor fezabile.

Metoda *direcţiilor fezabile* combină metodele de gradient cu cele ale programării liniare, după liniarizarea restricţiilor şi a funcţiei obiectiv. Direcţia fezabilă generată cu diverşi generatori optimi specifici ($\nabla \mathbf{f}^T \mathbf{s}^k < 0$, pentru minimizare), trebuie să satisfacă unele condiţii suplimentare pentru mărirea vitezei de convergenţă a algoritmului [9]. Totuşi, eficacitatea metodei nu este deosebită, metoda fiind aplicabilă doar restricţiilor simple, uşor liniarizabile, situaţie echivalentă cu o generalizare a metodei neliniare de eliminare a variabilelor [47].

3. Concluzii

Metodele prezentate în aceste paragrafe, deşi rapide, sînt, în general, tehnici unimodale, fiind puternic influenţate de alegerea soluţiei iniţiale. Ele pot deveni multimodale doar în situaţia aplicării optimizării cu pornirea din mai multe puncte de start, care să acopere uniform întreg domeniul fezabil, garantînd, în acest fel, obţinerea optimului global.

Îmbunătăţiri recente ale metodelor de gradient cu restricţii au fost aduse în special în ceea ce priveşte mărirea vitezei de convergenţă. Astfel, au fost propuşi generatori de direcţii fezabile, cu proprietăţi remarcabile [58], şi metode de subgradient cu grapienţi ponderaţi [59], $s^k = -\mathbf{g}^k$, cu condiţiile:

$$\text{Min } \mathbf{g}^T\mathbf{g};\ \mathbf{g}^k = \Sigma_i \mu_i \mathbf{g}_i^k;\ \Sigma_i \mu_i = 1;\ \text{unde } \mathbf{g}_i = \nabla \mathbf{f} + \mathbf{r}^T \nabla \mathbf{h}_i$$

Pentru problemele de estimare abordate prin ECMMP, mărirea zonei de convergenţă la utilizarea cvasiliniarizării funcţiilor a fost realizată prin folosirea de seturi mici de date experimentale [60].

Bibliografie

1. MARIA, G., Identificarea parametrilor modelelor proceselor chimice, Teză de doctorat, Inst. Politehnic Bucureşti, 1987.
2. MARIA, G., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 8, 1987, p. 705
3. MANGASARIAN, O., „Nonlinear Programming", McGraw-Hill, New York, 1969.
4. LAW, V. J. şi FARRIS, R. H., A.I.Ch.E.J. **17**, 1971, p. 425.
5. REKLAITIS, G. V., A.I.Ch.E.J. **18**, 1972, p. 240.
6. REKLAITIS, G. V., RAVINDRAN, A. şi RAGSDELL, K. M., „Engineering Optimization Methods and Applications", Wiley, New York, 1983.
7. BLUM, P., „Numerical Analysis and Computation: Theory and Practice", Addison Wesley, Mass., 1972.
8. DUMITRU, V., „Programare neliniară", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975.
9. ZOUTENDIJK, G., „Mathematical Programming Methods", North-Holland, Amsterdam, 1976.
10. WISMER, D. A., şi CHATTERGY, R., „Introduction to Nonlinear Optimization, North-Holland. Amsterdam, 1978.
11. FLETCHER, R., „Practical Methods of Optimization", Wiley, New York, **1**, **2**, 1981.
12. HIMMELBLAU, D. M., „Applied Nonlinear Programming", McGraw-Hill, New York, 1972.
13. BROYDEN, G., Math. Comp. **21**, 1967, p. 368.
14. PSENICHNII, B. N., 1969 (în ZADEH, L., NEUSTADT, L. şi BALAKRISHNAN, A., „Computing Methods in Optimization", Acad. Press, New York, 1969).
15. WOINAROSCHY, A., ş.a., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
16. GREENSTADT, J., Math. Comp. **21**, 1967, p. 360.
17. FLETCHER, R. şi REEVES, C. M., Comp. J. 7, 1964, p. 149.
18. BEALE, E. M. L., 1972, în LOOTSMA [19].
19. LOOTSMA, F. (ed.), „Numerical Methods for Nonlinear Optimization", Acad. Press, New York, 1972.
20. HESTENES, M. R., J. Opt. Theory Appl. **4**, 1969, p. 303.
21. POLAK, E., „Computational Methods in Optimization", Acad. Press, New York, 1971.
22. POWELL, M., Comp. J. 7, 1964, p. 155.
23. POWELL, M., J.I.M.A. 7, 1971, p. 21.
24. MURTAGH, B. şi SARGENT, R., 1969, în FLETCHER [82].
25. BROYDEN, G., Math. Comp. **24**, 1970, p. 365.
26. POWELL, M., 1974, în HAMMER, P. şi ZOUTENDIJK, G., „Mathematical Programming in Theory and Practice", North-Holland, Amsterdam, 1974.
27. BIGGS, M., J.I.M.A. **8**, 1971, p. 315.
28. KELLEY, H. J. şi SPEYER, J. L., Lectures in Mathem. **132**, 1970, p. 151.
29. POWELL, M., 1970, în ROSEN, J., MANGASARIAN, O. şi RITTER, K., „Nonlinear Programming", Acad. Press, New York, 1970.
30. BROYDEN, C. G., Comp. J. **12**, 1969, p. 94.
31. GOLDFARB, D., 1970, în DENNIS [32].
32. DENNIS, J. E., 1972, în LOOTSMA [19].
33. SHANNO, D. F., Math. Comp. **24**, 1970, p. 647.
34. FLETCHER, R., Comp. J. **13**, 1970, p. 317.
35. JACOBY, S. L. S., KOWALIK, J. S. şi PIZZO, J. T., „Iterative Methods for Nonlinear Optimization Problems", Prentice Hall, New Jersey, 1972.
36. KOWALIK, J. şi OSBORNE, M., Methods for Unconstrained Optimization Problems, Acad. Press, New York, 1968.
37. MARQUARDT, D. W., J.S.I.A.M. **11**, 1963, p. 431.
38. LEVENBERG, K., Quaterly Appl. Math. **2**, 1944, p. 164.
39. DAVIES, M. şi WHITTING, I. J., 1972, în LOOTSMA [19].
40. FLETCHER, R., AERE Report no. 6799, Harwell (Berkshire), 1971.
41. TABATA, T. şi ITO, R., Comp. J. **18**, 1975, p. 250.
42. OSBORNE, M. R., 1972, în LOOTSMA [19].
43. RUTISHAUSER, H., Linear Algebra Appls. **1**, 1968, p. 479.
44. PECKHAM, G., Comp. J. **13**, 1970, p. 418.
45. POWELL, M., AERE Report no. 5947, Harwell (Berkshire), 1968.
46. LUUS, R. şi JAAKOLA, T. H. I., A.I.Ch.E.J. **19**, 1973, p. 760.
47. SCHWEIGMAN, C., Ph. D. Thesis, Nijmengen, 1975.
48. MURRAY, W., „Proc. 6th Intern. Symp. Math. Program.", Princeton, New Jersey, 1967.
49. LOOTSMA, F., Phillips Res. Repts. Suppl. no. 3, 1970.
50. NEWELL, J. şi HIMMELBLAU, D. M., A.I.Ch.E.J., **21**, 1975, p. 479.
51. FLETCHER, R., J.I.M.A. **15**, 1975, p. 319.
52. BOX, M. J., DAVIES, D. şi SWANN, W. H., ICI Monograph of Math. Statis., no. 5. London, 1969.
53. SARGENT, R., 1974, în GILL, MURRAY [80].
54. PSENICHNII, B. N. şi DANILIN, Y. M., „Numerical Methods in Extremal Problems", MIR, Moscow, 1978.
55. ROSEN, J. B., S.I.A.M.J. **8**, 1960, p. 181.
56. MIELE, A., CRAGG, E., IYER, R. şi LEVY, A., J. Opt. Theory Appl. **8**, 1971, p. 115.
57. ENGERSBACH, N. H. şi GRUVER, W. A., Opt. Tech. IFIP Conference. Novosibirsk, 1975.
58. MAYNE, D. Q., 1980, în FLETCHER [11].
59. LEMARCHAL, C., 1978 în FLETCHER [11].
60. KALOGERAKIS, N. şi LUUS, R., A.I.Ch.E.J. **29**, 1983, p. 858.
61. FIACCO, A. V. şi McCORMICK, G. P., Manag. Sci. **10**, 1964, p. 601.
62. FIACCO, A. V. şi McCORMICK, G. P., „Nonlinear Programming: Sequential Unconstrained Minimization Techniques", Wiley, New York, 1968.
63. HUARD, P., 1967, în ABADIE [70].
64. WEISSMAN, J., Ph. D. Thesis, Pittsburg, 1968.
65. MIFFLIN, R., 1972, în LOOTSMA [19].
66. POWELL, M., 1969, în FLETCHER [82].
67. POWELL, M., 1977, în FLETCHER [11].
68. ROCKAFELLER, R. T., S.I.A.M.J. Control, **12**, 1974, p. 268.
69. WILSON, R. B., Ph. D. Thesis, Harward, 1963.
70. ABADIE, J., „Nonlinear Programming", North-Holland, Amsterdam, 1967.
71. BEALE, E. M. L., 1967, în ABADIE [70].
72. POWELL, M., Cambridge DAMPT Report 77 NA6, 1977.
73. FLETCHER, R., Nonlinear Progr. Symp., Madison, July 1980.
74. FLETCHER, R., Math. Progr. **5**, 1973, p. 129.
75. MORRISON, D. D., S.I.A.M.J. Numer. Anal. 5, 1968, p. 83.
76. CHARALAMBOUS, C., Math. Progr. **12**, 1977, p. 195.
77. FLETCHER, R., 1972, în LOOTSMA [19].
78. GOLDFARB, D., S.I.A.M.J. Appl. Math. **17**, 1969. p. 739.
79. GOLDFARB, D., 1972, în LOOTSMA [19].
80. GILL, P. E. şi MURRAY, W., „Numerical Methods for Constrained Optimization", Acad. Press, New York, 1974.
81. ABADIE, J. şi CARPENTIER, J., 1969, în FLETCHER [82].
82. FLETCHER, R., „Optimization", Acad. Press, New York, 1969.
83. GRAUER, M., GRUHN, G. şi POLLMER, L., Hung. J. Ind. Chem. **7**, 1979, p. 315.
84. SHANNO, D. F., S.I.A.M.J. **18**, 1970, p. 322.
85. HOLT, J. N. şi FLETCHER, R., J.I.M.A. **23**, 1979, p. 449.
86. GRIFFITH, R. E. şi STEWART, R. A., Manag. Sci. **7**, 1961, p. 379.
87. ZOUTENDIJK, G., „Methods of Feasible Directions", Elsevier, Amsterdam, 1960.
88. UEING, U., 1972, în LOOTSMA [19].
89. MOTTL, J., Comp. J. **22**, 1978, p. 256.
90. SIMA, V. şi VARGA, A., „Practica Optimizării Asistate de Calculator", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.

Intrat în redacţie: 11.III.1987

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA AZO-BIS-IZOBUTIRONITRILULUI

Brevet R.S.R. nr. 89926

Conform procedeului descris în invenţie, hidrazo-bis-izobutironitrilul se supune oxidării cu bicromat de potasiu în prezenţă de acid sulfuric, în mediu apos, folosind ca iniţiator apă oxigenată 33%, lucrînd la presiunea atmosferică şi temperaturi de reacţie cuprinse între 20 şi 30°C, sub agitare energică a masei de reacţie, la timp de contact între 1/2 şi 2 h, raportul molar între hidrazo-bis-izobutironitril : bicromat de potasiu : acid sulfuric : apă : apă oxigenată fiind 1 : 0,1—1,0 : 0,5—5 : 50 : 0,005—0,05.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— extinde gama agenţilor de oxidare folosiţi la sinteza azobis-izobutironitrilului;

— utilizează materii prime de bază accesibile, instalaţii şi tehnologii relativ simple;

— permite obţinerea azo-bis-izobutironitrilului de puritate avansată şi cu randamente mari în produs.

Dosar nr. 115015
Data înregistrării: 27.06.84
Data publicării: 30.07.86
Int. Cl.[4]: C07C119/02// C07C121/16

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea

VASILE LAVRIC
OVIDIU MUNTEAN

Modelarea reactoarelor biologice cu tub de recirculare. Conexiuni de zone avînd o circulație definită

C.Z.: 681.5.015:66.023

Cunoașterea circulației și interacțiunii fazelor prezente în reactorul biologic și, în special, a celei lichide, este de importanță primordială pentru calculul transformărilor biologice care au loc într-un reactor cu microorganisme suspendate. În lucrarea de față, circulația fazei lichide este descrisă prin modele cu conexiuni de zone avînd o circulație definită (amestecare perfectă, deplasare ideală). Adoptîndu-se pentru dezvoltarea materialului biologic o cinetică Monod, utilizată în majoritatea cazurilor de interes industrial, se deduc apoi, pe baza modelelor de circulație și cinetice, ecuațiile modelelor matematice ale reactoarelor biochimice aer-lift cu tub de recirculare. Modelele matematice sînt utilizate la calculul performanței reactoarelor și la studierea influenței pe care parametrii modelelor o au asupra acesteia, în vederea fundamentării criteriilor de trecere la scară a acestor reactoare.

The knowledge of the circulation and of the interaction of the phases in a biological reactor, especially of the liquid phase, is of great importance for the calculation of the biological transformation in a reactor with suspended microorganisms. In the present paper the liquid phase circulation is described by models with connecting zones having a well defined flow (perfect mixing, plug flow). Adopting a Monod-type expression for the biological population growth, the mathematical models for the air-lift reactor with recirculation tube are deduced and the reactor performance is calculated for various values of the parameters of the model. The mathematical models are applied to the calculation of the reactor performance and to the study of the influence of the parameters on their performance, in order to obtain the criteria necesary to the large scale use of these reactors.

Знание циркуляции и взаимодействия фаз, присутствующих в биологическом реакторе, особенно жидкой фазы, имеет первостепенное значение для расчета биологических превращений, происходящих в реакторе с суспендированными микроорганизмами. В настоящей работе, циркуляция жидкой фазы описывается с помощью моделей с взаимосвязью зон, имеющих определенное движение (совершенное смешение, идеальное перемещение). Принимая для развития биологического материала кинетику Монод, использующуюся в большинстве случаев промышленного интереса, выводятся, на основе моделей движения и кинетических, уравнения математических моделей биохимических реакторов воздух-лифт с трубкой для рециркуляции. Математические модели используются для расчета показателей реакторов и изучения влияния которое параметры моделей оказывают на них, с целью обоснования критериев перевода этих реакторов из одного масштаба в другой.

Domeniile de interes major în care reactoarele biologice cu tub de recirculare (RBTR) au fost utilizate în ultimii ani sînt [1]:

— producerea etanolului din biomasă regenerabilă, în vederea convertirii acestuia în benzină;

— obținerea de bioproteine în reactoare care pot să aibă un volum de pînă la 3 000 m³;

— purificarea apelor reziduale, domeniu în care operarea eficientă a reactorului duce la un consum redus de energie, pentru un grad de purificare avansată.

Există numeroase studii referitoare la diferite aspecte ale dimensionării și exploatării RBTR [1—7]. O atenție mai mică s-a acordat, însă, construirii unor modele matematice care să permită analizarea sezitivității parametrice și stabilității acestor reactoare, precum și a fundamentării criteriilor de trecere la scară.

RBTR pot fi clasificate în clasa reactoarelor eterogene, trifazice, gaz-lichid-solid. Deoarece tratarea riguroasă a unor astfel de reactoare este dificilă, iar faza solidă (materialul biologic) se găsește fin și uniform dispersată în faza lichidă, se poate aprecia că aceste faze formează, de fapt, una singură, pseudolichidă, avînd caracteristici nenewtoniene.

În lucrare se determină, pe baza ipotezei segregării nule a fazei pseudolichide [8] și a folosirii unei expresii

Ing. VASILE LAVRIC și dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

cinetice de tip Monod pentru dezvoltarea materialului biologic, ecuațiile fundamentale pentru RBTR și se evidențiază influența parametrilor modelelor asupra performanței reactoarelor.

A. Ecuațiile modelelor matematice

RBTR se împart în două categorii: cu tub interior de recirculare, RBTIR, și cu tub exterior de recirculare RBTER (fig. 1, a și b). În ambele cazuri, aerul este alimentat pe la partea inferioară a unuia dintre tuburi, formînd, împreună cu mediul de fermentație, o suspensie de densitate mai mică decît a fazei pseudolichide [4—7]. Apare, astfel, o forță ascensională care determină mișcarea suspensiei către partea superioară a reactorului, unde cea mai mare parte a bulelor de gaz sînt evacuate. De la anumite valori ale vitezei fazei lichide, bule cu diametre mici pot fi antrenate de lichidul care recirculă prin cel de-al doilea tub, o parte din ele ajungînd, astfel, din nou, în zona de alimentare cu gaz. De remarcat faptul că viteza de recirculare a fazei lichide, determinată de debitul fazei gazoase, nu poate crește nedefinit, deoarece, mărind debitul de gaz peste o valoare critică, se produce fenomenul de pistonare.

Din punctul de vedere al circulației fazei lichide, s-ar putea distinge, la ambele tipuri de reactoare, patru zone (fig. 1):

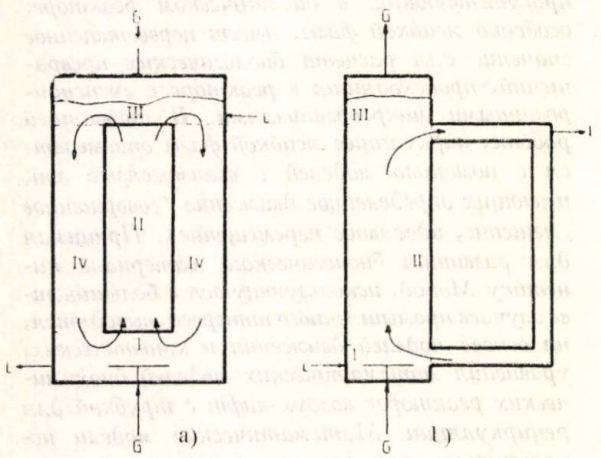


Fig. 1. Reactoare biologice cu tub de recirculare: *a* — cu tub interior; *b* — cu tub exterior.

I. *Zona de amestecare* — situată la baza reactorului, în jurul sistemului de dispersie a fazei gazoase. Se poate emite ipoteza că, în procesul de formare a suspensiei G—L, care este însoțit de o turbulență avansată, faza lichidă este intens amestecată. În urma fenomenelor de scindare-coalescență, se presupune că în această zonă se realizează un diametru practic uniform al bulelor de aer.

II. *Zona ascensională* — delimitată de tubul director, prin care circulă suspensia G—L. Din cauza diametrelor aproximativ egale, se presupune că bulele din această zonă au aceeași viteză ascensională, pe secțiunea tubului director. Se poate admite, suplimentar, ipoteza că bulele ating, într-un timp scurt (raportat la durata de staționare în zonă), viteza terminală. Ca o consecință directă se poate presupune că, în zona ascensională, fenomenele de scindare — coalescență nu sînt prezente. În baza ipotezelor enunțate, referitoare la faza gazoasă, se admite că viteza ascensională a fazei lichide nu are gradienți axiali sau radiali și nu există dispersie axială. În consecință, se poate face ipoteza unei curgeri ideale cu deplasare pentru faza lichidă.

III. *Zona de degazare* — situată la partea superioară a reactorului. Amestecarea intensă a fazei lichide este, pe de o parte, rezultatul fenomenelor de scindare — coalescență generate de bulele de gaz, fenomene care induc o turbulență accentuată; pe de altă parte, urmarea evacuării bulelor în faza gazoasă continuă, situată deasupra lichidului.

IV. *Zona de recirculare* — situată între zonele de dezaerare și amestecare. Datorită vitezelor de recirculare mari [5], se poate admite ipoteza că faza lichidă are un profil plan de viteze. În sprijinul acestei ipoteze, se admite că bulele antrenate de faza lichidă, aflată în mișcare descendentă, nu prezintă nici gradienți radiali sau axiali de viteză, nici fenomenele de coalescență-scindare.

În cazul RBTIR, secțiunile zonelor de recirculare și ascensională sînt aproximativ egale [1, 3, 5], ceea ce face ca vitezele fazei lichide în cele două zone să se diferențieze, în principal, datorită fracțiilor de goluri diferite (ceva mai mare în zona ascensională).

În cazul RBTER, însă, secțiunea zonei de recirculare este mult mai mică decît secțiunea zonei ascensionale [6, 9], ceea ce implică o viteză de recirculare a fazei lichide foarte mare. Mai mult, zona de degazare este astfel concepută încît să se producă eliminarea completă a bulelor de gaz din faza lichidă. În consecință, se poate admite ipoteza că procesul de creștere a materialului biologic, în zona de recirculare a RBTER, se desfășoară cu viteză mică, oxigenul consumat în reacția biochimică nemaiputînd fi înlocuit prin transfer de masă din faza gazoasă. Pe de altă parte, viteza de recirculare foarte mare implică durate de staționare foarte mici pentru faza lichidă în zona de recirculare, fapt care determină o contribuție minoră a acestei zone la desfășurarea procesului biochimic.

Pe baza modelului fizic prezentat anterior, se pot imagina modelele de circulație pentru faza lichidă pentru RBTIR (fig. 2, a), respectiv RBTER (fig. 2, b)

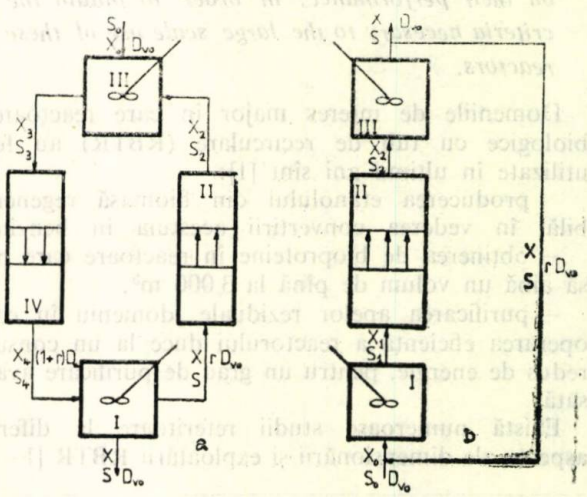


Fig. 2. Model fizic de curgere pentru faza lichidă: *a* — RBTIR; *b* — RBTER.

În cazul RBTER, se observă că zona de recirculare are drept scop principal transportul fazei lichide de la partea superioară la cea inferioară a reactorului.

Avînd în vedere ipoteza de segregare nulă pentru faza pseudolichidă, performanța reactorului (concentrația materialului biologic, la ieșirea din reactor) se calculează pe baza modelelor de circulație propuse [8]. Deoarece modelele fizice sînt cu conexiuni de zone cu circulație definită, modelele matematice ale RBTER și RBTIR se obțin aplicînd acestor zone ecuațiile caracteristice reactoarelor biologice ideale continue (tabelul 1). Dacă se utilizează o cinetică de tip Monod, se obțin expresii analitice care leagă mărimile de intrare (concentrațiile materialului biologic și substratului) de performanța reactorului.

1. *Modelul matematic al RBTER*

Folosind ecuațiile caracteristice reactoarelor biologice R și D [10], aplicate, succesiv, zonelor avînd o circulație bine definită, care compun modelul RBTER, rezultă modelul matematic al reactorului (tabelul 2).

Ecuațiile modelului matematic nu pot fi rezolvate independent, ci ele se constituie într-un sistem de ecuații neliniare, deoarece concentrația de la intrarea în reactor depinde de concentrația de la ieșire, datorită recirculării.

Concentrația de biomasă, X_0', se determină în urma bilanțului în punctul de amestecare a mediului recirculat cu cel proaspăt:

$$X_0' = \frac{X_0 + rX}{1 + r} \tag{4}$$

Tabelul 1 [10]

ECUAȚIILE CARACTERISTICE BIOREACTOARELOR IDEALE, PENTRU CINETICA MONOD

Tip de reactor	Specie	Ecuații caracteristice
R	SUBSTRAT	$S = S_0 - \frac{X - X_0}{Y}$
	BIOMASĂ	$t_0 = \frac{V}{D_{v0}} = \frac{(X - X_0)(\beta - X)^*}{\mu_{max} X(\alpha - X)}$
D	SUBSTRAT	$S = S_0 - \frac{X - X_0}{Y}$
	BIOMASĂ	$t_0 = \frac{V}{D_{v0}} = \frac{\beta}{\mu_{max}\alpha} \ln\left[\left(\frac{X}{X_0}\right)\left(\frac{X - \alpha}{X_0 - \alpha}\right)^{\frac{\alpha}{\beta} - 1}\right]$
D-RE	SUBSTRAT	$S = \frac{S_0 + r \cdot S}{1 + r} - \frac{X - X_0}{(1 + r)Y}$
	BIOMASĂ	$t_0 = \frac{V}{D_{v0}} = \frac{\beta_1(1 + r)}{\mu_{max}\alpha_1} \ln\left[\left(\frac{X}{X_1}\right)\left(\frac{X - \alpha_1}{X_1 - \alpha_1}\right)^{\frac{\alpha_1}{\beta_1} - 1}\right]^{**}$

Stoichiometria transformării: $S + X \longrightarrow YX$

* $\alpha = X_0 + YS_0$ $\quad$ $\beta = X_0 + Y(S_0 + K_s)$

** $\alpha_1 = X_1 + YS_1$ $\quad$ $\beta_1 = X_1 + Y(S_1 + K_s)$

Tabelul 2

MODELUL MATEMATIC AL RBTER

Zona din reactor	Ecuația modelului matematic corespunzător zonei	Parametrii ecuației
Amestecare	$t_{01} = (1 + r)\dfrac{(X_1 + X_0')(\beta_1 - X_1)}{\mu_{max} X_1 (\alpha_1 - X_1)}$ (1)	$\alpha_1 = YS_0' + X_0'$ $\beta_1 = Y(S_0' + K_s) + X_0'$
Ascensională	$t_{02} = (1 + r)\ln\left[\left(\dfrac{X_2}{X_1}\right)\left(\dfrac{X_2 - \alpha_2}{X_1 - \alpha_2}\right)^{\frac{\alpha_2}{\beta_2}-1}\right]$ (2)	$\alpha_2 = YS_1 + X_1$ $\beta_2 = Y(S_1 + K_s) + X_1$
Degazare	$t_{03} = (1 + r)\dfrac{(X - X_2)(\beta_3 - X)}{\mu_{max} X (\alpha_3 - X)}$ (3)	$\alpha_3 = YS_2 + X_2$ $\beta_3 = Y(S_2 + K_s) + X_2$

punîndu-se, astfel, în evidență, dependența concentrației de la intrarea în reactor, X_0', de concentrația de la ieșirea din reactor, X, și de factorul de recirculare, r.

Ținînd seama de relația care există între durata totală de staționare și duratele de staționare în fiecare zonă componentă:

$$t_0 = t_{01} + t_{02} + t_{03} \tag{5}$$

se pot defini, împărțind la t_0 ecuația (5), parametrii modelului matematic al RBTER:

$$\lambda = \frac{t_{01}}{t_0};\ \gamma = \frac{t_{02}}{t_0};\ \tag{6}$$

2. *Modelul matematic al RBTIR*

Folosind metodologia expusă pentru RBTER, se obține modelul matematic al RBTIR, tot sub forma unui sistem de ecuații neliniare (tabelul 3).

Concentrația de intrare în zona de degazare, X_2', se calculează în urma unui bilanț în punctul de amestec:

$$X_2' = \frac{X_0 + rX_2}{1 + r} \tag{11}$$

Folosind relația dintre durata totală de staționare și duratele de staționare în fiecare zonă:

$$t_0 = t_{01} + t_{02} + t_{03} + t_{04} \tag{12}$$

se pun în evidență parametrii modelului matematic al RBTIR:

$$\lambda = \frac{t_{01}}{t_0};\ \gamma = \frac{t_{02}}{t_0};\ \delta = \frac{t_{03}}{t_0} \tag{13}$$

B. Rezolvarea modelelor matematice

Pentru rezolvarea ecuațiilor modelelor matematice rezultate, se poate apela, avînd în vedere că acestea sînt reprezentate de sisteme de ecuații neliniare, fie la metode de tip Newton, în care este necesar calculul matricei Jacobi, fie la metode care nu necesită calculul acestei matrici [11]. În cazul de față, datorită complexității ecuațiilor, derivarea analitică a ecuațiilor modelelor este o operație dificilă, astfel încît este greu de obținut expresia analitică a matricei Jacobi. Această dificultate ar putea fi depășită prin discretizarea matricei, dar metoda nu este recomandată datorită instabilității pronunțate care apare în

Tabelul 3

MODELUL MATEMATIC AL RBTIR

Zona din reactor	Ecuația modelului matematic corespunzător zonei	Parametrii ecuației
Amestecare	$t_{01} = (1 + r)\dfrac{(X - X_4)(\beta_1 - X)}{\mu_{max} X (\alpha_1 - X)}$ (7)	$\alpha_1 = YS_4 + X_4$ $\beta_1 = Y(S_4 + K_s) + X_4$
Ascensională	$t_{02} = \dfrac{r\beta_2}{\mu_{max}\alpha_2}\ln\left[\left(\dfrac{X_2}{X}\right)\left(\dfrac{X_2 - \alpha_2}{X - \alpha_2}\right)^{\frac{\alpha_2}{\beta_2}-1}\right]$ (8)	$\alpha_2 = YS + X$ $\beta_2 = Y(S + K_s) + X$
Degazare	$t_{03} = r\dfrac{(X_3 - X_2)(\beta_3 - X_3)}{\mu_{max} X_3 (\alpha_3 - X_3)}$ (9)	$\alpha_3 = YS_2' + X_2'$ $\beta_3 = Y(S_2' + K_s) + X_2'$
Recirculare	$t_{04} = (1 + r)\dfrac{\beta_4}{\mu_{max}\alpha_4}\ln\left[\left(\dfrac{X_4}{X_3}\right)\left(\dfrac{X_4 - \alpha_4}{X_3 - \alpha_4}\right)^{\frac{\alpha_4}{\beta_4}-1}\right]$ (10)	$\alpha_4 = YS_3 + X_3$ $\beta_4 = Y(S_3 + K_s) + X_3$

procesul de derivare numerică, ceea ce conduce la soluţii divergente [12].

Pentru a evita calcularea matricei Jacobi, rezolvarea sistemului de ecuaţii neliniare poate fi efectuată printr-o metodă iterativă, derivată din metoda aproximaţiilor succesive [11, 12].

În absenţa recirculării, performanţa reactorului, fie el RBTER, fie RBTIR, este reprezentată de concentraţia de ieşire din fiecare zonă, obţinută prin rezolvarea, pas cu pas, a cîte unei ecuaţii neliniare, anume, aceea ataşată zonei respective. În absenţa recirculării, mărimile de intrare în reactor sînt independente de cele de la ieşire. Odată cu apariţia recirculării, concentraţia de la intrarea în reactor devine dependentă de cea de la ieşire, datorită amestecării celor două debite de lichid (alimentare şi recirculare). Propunînd o valoare de start pentru concentraţia de la ieşirea din reactor, sistemul poate fi rezolvat ca şi în cazul absenţei recirculării. Concentraţia de ieşire calculată se compară cu valoarea propusă. Dacă diferenţa dintre acestea este sub nivelul de precizie ales, procesul iterativ de rezolvare se opreşte. Dacă nu, se reia calculul, alegînd ca valoare de start pentru concentraţia de ieşire valoarea calculată. Algoritmul este detaliat în figura 3, pentru RBTER (*a*) şi pentru RBTIR (*b*). A fost ales drept criteriu de oprire eroarea relativă, deoarece, pentru viteze de diluţie relativ mari, concentraţiile la ieşirea din reactor sînt comparabile cu eroarea maximă admisibilă, ceea ce duce la oprirea procesului iterativ înainte de obţinerea soluţiei. În cazul metodei aproximaţiilor succesive, se consideră că eroarea maximă admisibilă nu trebuie coborîtă sub 10^{-3}, ţinînd seama de efectul de cumulare a erorilor de calcul [11, 12].

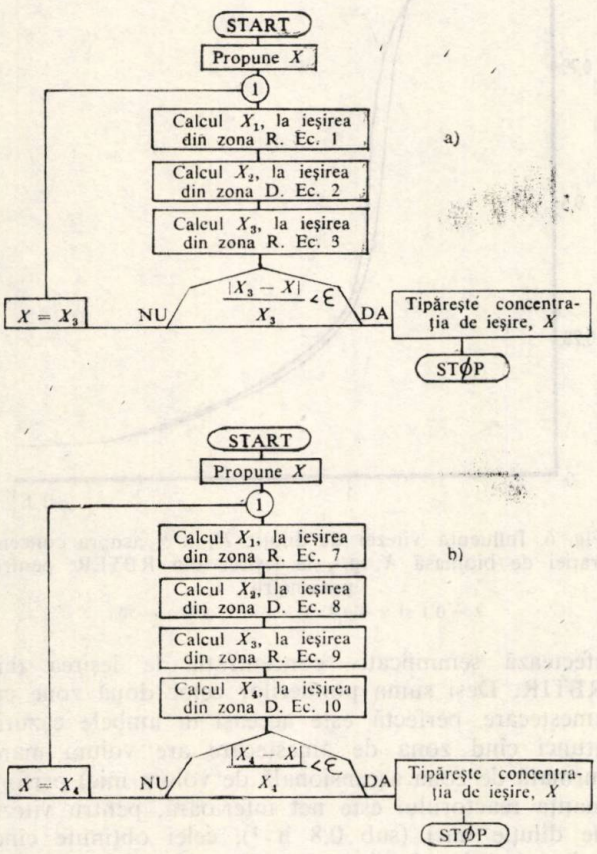


Fig. 3. Algoritm de rezolvare a modelului matematic al RBTR:
a — RBTER; *b* — RBTIR

Pentru parametrii modelului cinetic au fost alese valori recomandate în [3], iar pentru parametrii modelelor RBTR s-au folosit valorile din tabelul 4, rezultate din considerente geometrice. Se înţelege de la sine că aceasta nu corespunde decît parţial realităţii industriale. Dar cum, în lucrarea de faţă, se evidenţiază influenţa exercitată de ponderea fiecărei zone asupra performanţei reactorului, au fost alese

Tabelul 4
DATELE UTILIZATE ÎN REZOLVAREA SISTEMELOR DE ECUAŢII PENTRU RBTR

	μ_{max}	K_s	S_0	X_0	r	RBTER		RBTIR		
	h^{-1}	g/l	g/l	g/l	—	λ	γ	λ	γ	δ
1.	0.2	2.	0.05		5./50.	0.1	0.8	0.1	0.4	0.4
					5./50.	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2

acele valori care ilustrează semnificativ scopul urmărit. Atunci cînd modelul este folosit pentru descrierea matematică a unui reactor industrial, valorile particulare ale parametrilor se pot determina în urma experienţelor cu trasori efectuate asupra RBTR industrial sau asupra unui model la scară al acestuia.

C. Interpretarea rezultatelor

Performanţa reactoarelor analizate va fi reprezentată, în cele ce urmează, în diagramele de fază, concentraţie biomasă (X) — viteză de diluţie ($D = 1/t_0$).

I. *RBTER*

Influenţa parametrilor λ şi γ asupra performanţei RBTER este ilustrată în figura 4, pentru un factor de recirculare egal cu 5. Se observă că mărimea zonei cu profil plan de viteză influenţează performanţa reactorului la viteze de diluţie mici (respectiv, durate totale de staţionare mari) [10], mărind concentraţia la ieşirea din RBTER faţă de bioreactorul cu profil plan de viteze. Aceasta se explică prin conectarea zonei amestecate perfect în faţa zonei cu deplasare ideală, ceea ce duce la exploatarea ambelor zone în condiţiile unor viteze mari de reacţie, explicabile prin caracterul autocatalitic al cineticii Monod [10]. Prezenţa celei de-a doua zone amestecate perfect, situată după zona cu deplasare ideală, are o influenţă defavorabilă asupra vitezei globale de transformare, micşorînd-o. În consecinţă, ponderea acestei zone în volumul total ar trebui micşorată cît mai mult, în timp ce restul zonelor ar trebui dimensionate la valorile optime, date de concentraţia de ieşire din prima zonă amestecată perfect, corespunzătoare vitezei maxime de reacţie [8].

Influenţa parametrilor λ şi γ asupra performanţelor RBTER, pentru un factor de recirculare egal cu 50,

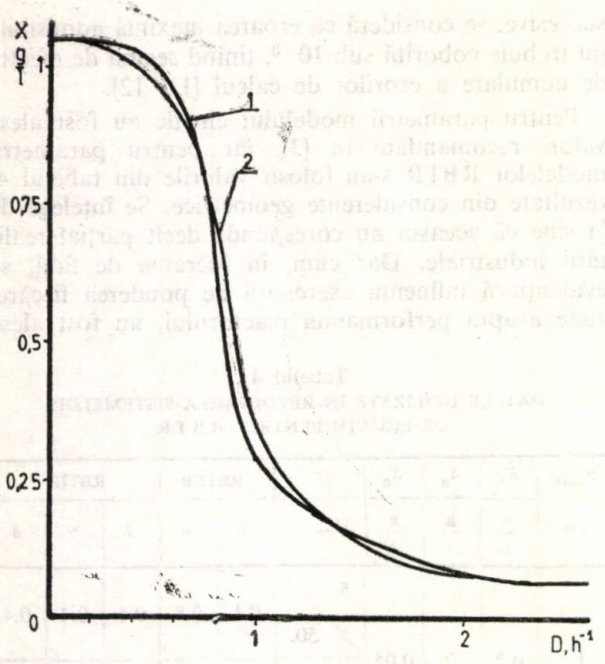


Fig. 4. Influenţa vitezei de diluţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din RBTER, pentru un factor de recirculare egal cu 5:
1 — $\lambda = 0{,}1$, $\gamma = 0{,}8$; *2* — $\lambda = 0{,}3$, $\gamma = 0{,}4$

se ilustrează în figura 5. Se observă că, prin mărirea factorului de recirculare, influenţa mărimii zonelor asupra performanţei reactorului devine nesemnificativă, dovadă fiind apropierea pronunţată a celor două curbe, corespunzătoare unor valori diferite

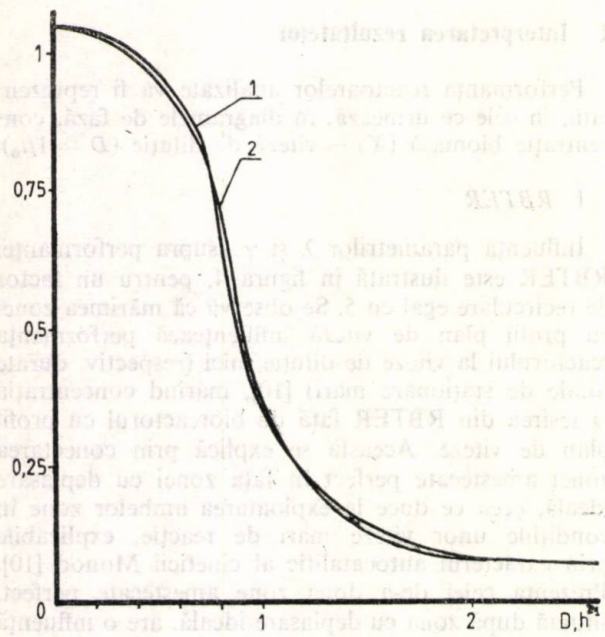


Fig. 5. Influenţa vitezei de diulţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din RBTER, pentru un factor de recirculare egal cu 50:
1 — $\lambda = 0{,}1$, $\gamma = 0{,}8$; *2* — $\lambda = 0{,}3$, $\gamma = 0{,}4$

ale parametrilor. Mai mult, se observă tendinţa RBTER de a se apropia de bioreactorul cu amestecare perfectă, pentru o aceeaşi durată totală de staţionare a fazei lichide. Această comportare se explică prin anularea diferenţei dintre performanţele zonelor amestecate perfect şi cu profil plan de viteze, pe măsură ce recircularea se intensifică [10]. Trebuie menţionat, încă o dată, că valoarea factorului de recirculare nu poate creşte nelimitat, datorită fenomenului de pistonare care apare la debite mari de gaz. Valoarea aleasă, pentru acesta, se situează la limita superioară, peste valoarea considerată acceptabilă, încă, din punct de vedere economic [1, 5].

Influenţa factorului de recirculare este pusă mai bine în evidenţă, dacă se compară performanţa aceluiaşi RBTER (parametrii λ şi γ nemodificaţi) pentru factori de recirculare diferiţi (fig. 6). Către valori mici ale vitezei de diluţie, concentraţia obţinută pentru factorul de recirculare mai mare se înrăutăţeşte, comparativ cu aceea obţinută pentru factorul de recirculare mai mic. În schimb, la viteze de diluţie mari, performanţa este superioară, obţinîndu-se concentraţii de biomasă mărite pentru viteze de diluţie impuse.

II. *RBTIR*

Influenţa parametrilor λ, γ şi δ asupra performanţei RBTIR este ilustrată în figura 7, pentru două seturi de valori ale acestora şi pentru o valoare 5 a factorului de recirculare. După cum se observă, ponderea zonelor în volumul total al fazei lichide a reactorului

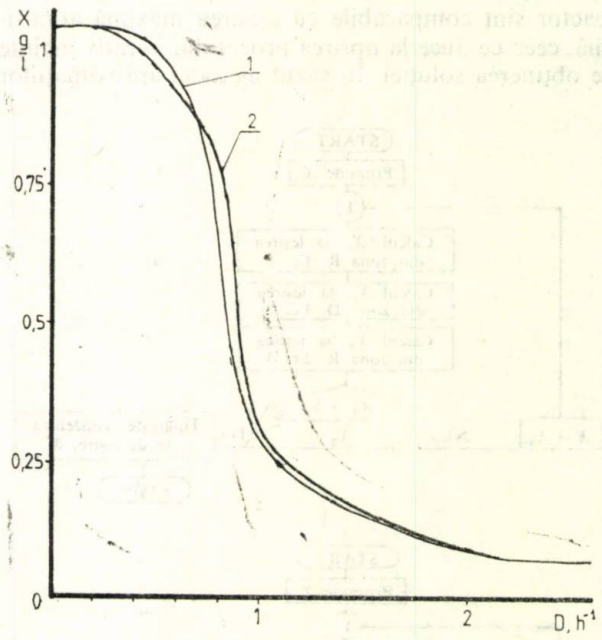


Fig. 6. Influenţa vitezei de diluţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din RBTER, pentru parametrii:
$\lambda = 0{,}1$ şi $\gamma = 0{,}8$: *1* — $r = 5$; *2* — $r = 50$

afectează semnificativ concentraţia la ieşirea din RBTIR. Deşi suma ponderilor celor două zone cu amestecare perfectă este aceeaşi în ambele cazuri, atunci cînd zona de amestecare are volum mare (urmată de zona ascensională de volum mic) performanţa reactorului este net inferioară, pentru viteze de diluţie mici (sub 0,8 h^{-1}), celei obţinute cînd volumele celor două zone se găsesc în raport invers. Viteza de reacţie în cele două zone influenţează mult viteza globală, mai ales că zona de amestecare este

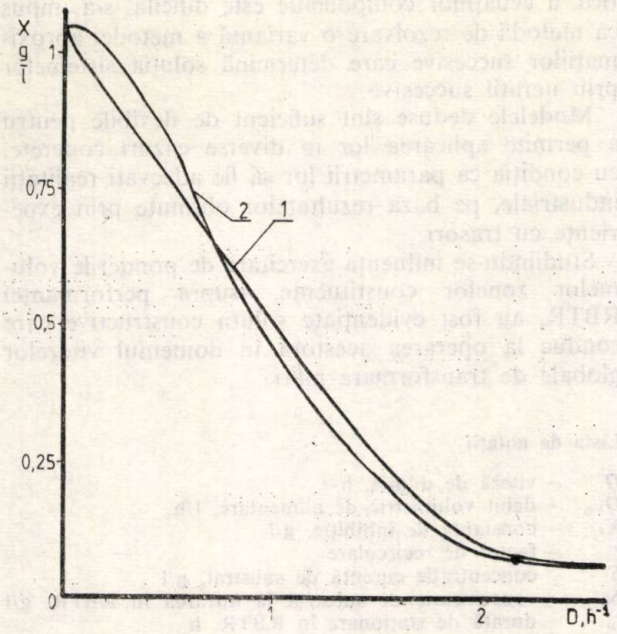


Fig. 7. Influenţa vitezei de diluţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din RBTIR, pentru un factor de recirculare egal cu 5:
1 — $\lambda = 0,1$; $\gamma = 0,4$, $\delta = 0,4$; *2* — $\lambda = 0,3$, $\gamma = 0,2$, $\delta = 0,2$

situată la baza reactorului, acolo unde, inevitabil, viteza este mică, deoarece concentraţia de biomasă este mare ca urmare a afluenţei de produs din zona de recirculare.

Mărind valoarea factorului de recirculare la 50 şi păstrînd aceleaşi valori ale parametrilor λ, γ şi δ ca în figura 7, se observă acelaşi fenomen ca în cazul RBTER, anume o relativă „independenţă" a performanţei, în raport cu ponderea zonelor în volumul total al reactorului (fig. 8). Se constată, totuşi, o

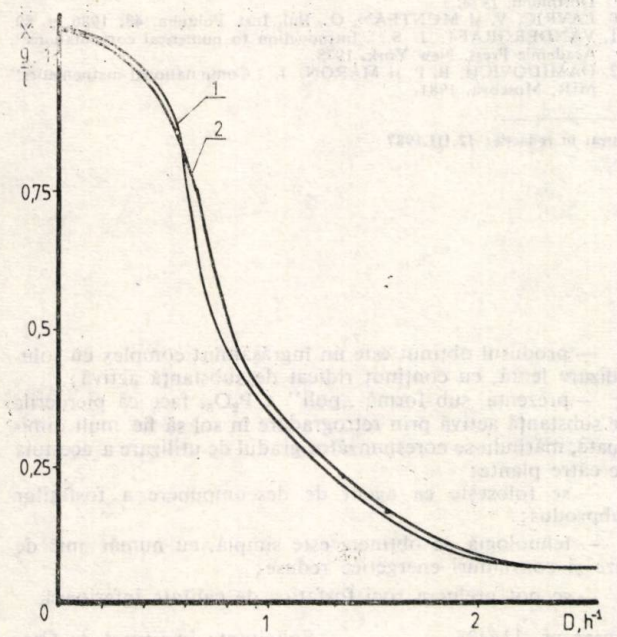


Fig. 8. Influenţa vitezei de diluţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din RBTIR, pentru un factor de recirculare egal cu 50:
1 — $\lambda = 0,1$, $\gamma = 0,4$, $\delta = 0,4$; *2* — $\lambda = 0,3$, $\gamma = 0,2$, $\delta = 0,2$.

îmbunătăţire a performanţei reactorului dacă volumul zonei de recirculare este mai mare, iar volumul zonei de amestecare este mic. Pentru viteze de diluţie mici (sub 0.8 h^{-1}), recircularea mărită favorizează procesul în care ponderea zonei de amestecare este mare şi cea a zonei de recirculare este mică, probabil datorită alimentării zonei cu deplasare ideală cu amestec, în care concentraţia biomasei este apropiată de valoarea corespunzătoare vitezei maxime.

Performanţa RBTIR, pentru un factor de recirculare egal cu 5, în raport cu cea a reactoarelor ideale R şi D se compară în figura 9. Pentru viteze de diluţie mari (peste 0,8 h^{-1}), performanţa cea mai bună este dată de RBTIR în care volumul zonei de recirculare este mare, iar cel al zonei de amestecare este mic. Aceasta, deoarece zonele cu deplasare ideală lucrează în domeniul vitezelor de reacţie mari, ceea ce are efect favorabil asupra ansamblului procesului.

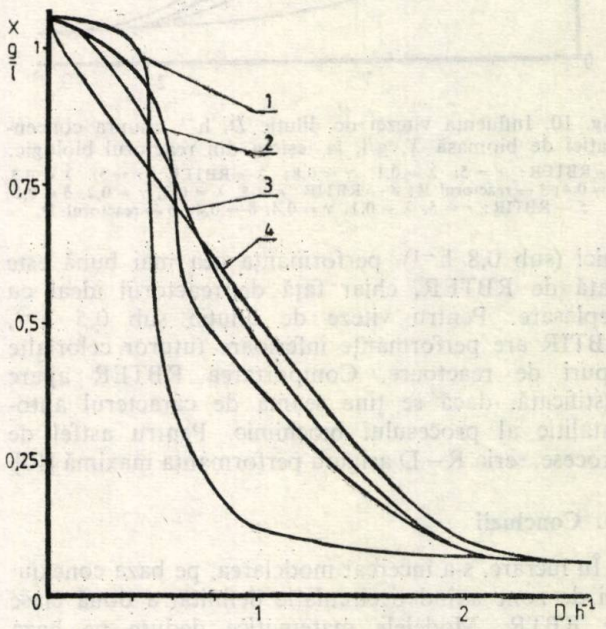


Fig. 9. Influenţa vitezei de diluţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din reactorul biologic:
1 — reactorul D; *2* — reactorul R; *3* — RBTIR, pentru un factor de recirculare egal cu 5 şi parametrii $\lambda = 0,3$, $\gamma = 0,2$, $\delta = 0,2$; *4* — RBTIR, pentru un factor de recirculare egal cu 5 şi parametrii $\lambda = 0,1$, $\gamma = 0,4$, $\delta = 0,4$.

Tendinţa se inversează la viteze de diluţie mici (sub 0,5 h^{-1}), existînd un interval (0,5—0,6 h^{-1}) în care performanţa maximă este dată de RBTIR care are zona de recirculare de volum mic şi cea de amestecare de volum mare.

III. *Compararea performanţelor reactoarelor R, D, RBTER şi RBTIR*

Este interesant de comparat performanţele RBTER şi RBTIR, pentru un factor de recirculare egal cu 5, cu cele ale reactoarelor ideale R şi D, avînd acelaşi volum al fazei lichide (fig. 10). Pentru viteze de diluţie mari (peste 0,9 h^{-1}), performanţa cea mai bună, la aceeaşi viteză de recirculare, este dată de RBTIR în care volumul zonei de recirculare este mare, iar cel al zonei de amestecare este mic. Aceasta, deoarece zonele cu deplasare ideală lucrează în domeniul vitezelor de reacţie mari, ceea ce măreşte viteza globală a procesului. În domeniul vitezelor de diluţie

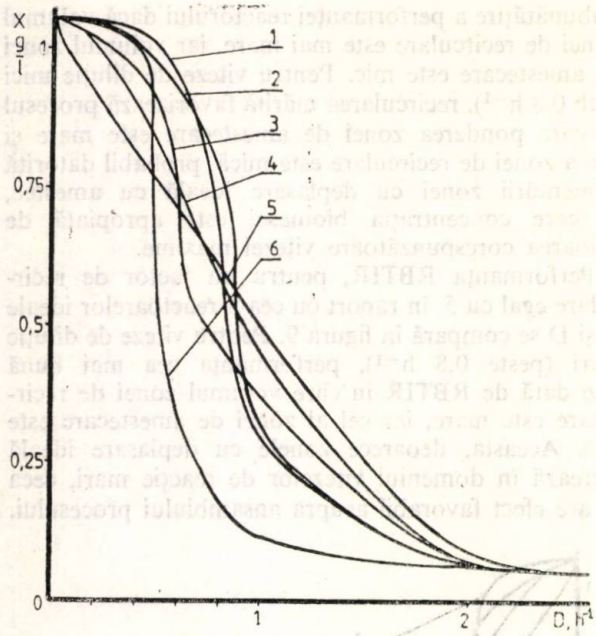


Fig. 10. Influenţa vitezei de diluţie D, h^{-1}, asupra concentraţiei de biomasă X, g/l, la ieşirea din reactorul biologic: *1* — RBTER: $r = 5$, $\lambda = 0,1$, $\gamma = 0,8$; *2* — RBTER: $r = 5$, $\lambda = 0,3$, $\gamma = 0,4$; *3* — reactorul R; *4* — RBTIR: $r = 5$, $\lambda = 0,3$, $\gamma = 0,2$, $\delta = 0,2$; *5* — RBTIR; $r = 5$, $\lambda = 0,1$, $\gamma = 0,4$, $\delta = 0.4$; *6* — reactorul D.

mici (sub 0,8 h^{-1}), performanţa cea mai bună este dată de RBTER, chiar faţă de reactorul ideal cu deplasare. Pentru viteze de diluţie sub 0,5 h^{-1}, RBTIR are performanţe inferioare tuturor celorlalte tipuri de reactoare. Comportarea RBTER apare justificată, dacă se ţine seamă de caracterul autocatalitic al procesului biochimic. Pentru astfel de procese, seria R—D asigură performanţa maximă [10].

D. Concluzii

În lucrare, s-a încercat modelarea, pe baza conexiunii de zone avînd o circulaţie definită, a două clase de RBTR. Modelele matematice deduse pe baza aplicării ecuaţiilor caracteristice bioreactoarelor ideale fiecărei zone idealizate din reactor sînt formate din sisteme de ecuaţii neliniare. Deoarece derivarea analitică a ecuaţiilor componente este dificilă, s-a impus ca metodă de rezolvare o variantă a metodei aproximaţiilor succesive care determină soluţia sistemelor prin iteraţii succesive.

Modelele deduse sînt suficient de flexibile pentru a permite aplicarea lor în diverse cazuri concrete, cu condiţia ca parametrii lor să fie adecvaţi realităţii industriale, pe baza rezultatelor obţinute prin experienţe cu trasori.

Studiindu-se influenţa exercitată de ponderile volumelor zonelor constituente asupra performanţei RBTR, au fost evidenţiate soluţii constructive care conduc la operarea acestora în domeniul vitezelor globale de transformare mari.

Lista de notaţii

D — viteză de diluţie, h^{-1}
D_{V0} — debit volumetric de alimentare, l/h
K_s — constantă de inhibiţie, g/l
r — factor de recirculare
S — concentraţie curentă de substrat, g/l
S_0 — concentraţie de substrat la intrarea în RBTR, g/l
t_0 — durată de staţionare în RBTR, h
V — volumul fazei lichide, l
X — concentraţie curentă de biomasă, g/l
X_0 — concentraţie de biomasă la intrarea în RBTR, g/l
Y — randament de transformare a substratului, g/g
μ — viteză specifică de creştere a biomasei, h^{-1}
μ_{max} — viteză specifică maximă de creştere, h^{-1}

Bibliografie

1. REHM, H.-J. şi REED, G. (ed.), „Biotechnology", Verlag, 2, Weinheim, 1985, p. 466.
2. AIBA, S., HUMPHREY, A. E. şi MILLIS, N., „Biochemical Engineering", Academic Press, New York, 1973.
3. WANG, D. I. C. şi HUMPHREY, A. E., Biochemical Engineering, Chem. Eng., dec. 15, 1969, p. 108.
4. HUMPHREY, A. E., „Biochemical reaction engineering", ISCRE 5, Houston, 1978, p. 262.
5. BLENKE, H., Adv. Biochem. Bioeng., 13, 1979, p. 121.
6. MERCHUK, J. C. şi STEIN, A., AICHE J., 27, 1981, p. 377.
7. HSU, Y. C. şi DUDUKOVIC, E., Chem. Eng. Sci., 35, 1980, p. 135.
8. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
9. WEILAND, P., Untersuchung eines Airliftreaktors mit aüsserem Umlauf im Hinblich auf seine Anwendung als Bioreaktor, Teză de doctorat Dortmund, 1978.
10. LAVRIC, V. şi MUNTEAN, O., Bul. Inst. Politehn. 48, 1986, p. 89.
11. VANDERGRAFT, J. S., „Introduction to numerical computations", Academic Press, New York, 1978.
12. DAMIDOVICH, B. P. şi MARON, I., „Computational mathematics" MIR, Moscova, 1981.

Intrat în redacţie: 12.III.1987

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A TRIMETAFOSFATULUI DE CALCIU ŞI AMONIU

Brevet R.S.R. nr. 89057

Procedeul, conform invenţiei, de obţinere a trimetafosfatului de calciu şi amoniu se desfăşoară prin descompunerea fosfatului acid de calciu, sau a rocilor fosfatice. Se supune reacţiei chimice fosfatul acid de calciu sau o rocă fosfatică cu conţinuturi, în principal de 29,6% —39% P_2O_5 şi 46,7—54% CaO, cu sulfat acid de amoniu solid sau soluţie în exces faţă de necesarul stoichiometric de 5—20%, prin încălzire la o temperatură cuprinsă între 375 şi 400°C, timp de 60—120 min, separarea produsului final realizîndu-se în mod în sine cunoscut.

Prin aplicarea procedeului descris, se obţin următoarele avantaje:

— produsul obţinut este un îngrăşămînt complex cu solubilizare lentă, cu conţinut ridicat de substanţă activă;

— prezenţa sub formă „poli" a P_2O_5, face ca pierderile de substanţă activă prin retrogradare în sol să fie mult diminuate, mărindu-se corespunzător gradul de utilizare a acestuia de către plante;

— se foloseşte ca agent de descompunere a fosfaţilor subprodus;

— tehnologia de obţinere este simplă, cu număr mic de faze şi consumuri energetice reduse;

— se pot prelucra roci fosfatice de calitate inferioară.

Dosar nr. 114428
Data înregistrării: 03.05.84
Data publicării: 30.04.86
Int.Cl.[3]: C05B1/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti.
Titular: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice, Turnu-Măgurele

VIORICA TAMAŞ
SULTANA NIŢĂ
ALEXANDRU CHIRIŢĂ
ANTOANETA VOICULESCU

Contribuţii la dozarea metronidazolului în prezenţa sulfacetamidei sodice, prin spectrometrie de absorbţie în UV

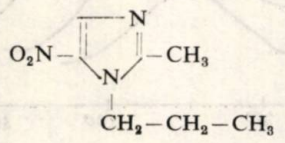
C.Z.: 543.42:547.269.352.1

Folosind ca tehnică de lucru spectrometria de absorbţie în UV, s-a elaborat o metodă de analiză pentru dozarea metronidazolului şi sulfacetamidei sodice în prezenţă. Rezultatele obţinute pentru sulfacetamida sodică prin metoda elaborată s-au comparat cu cele obţinute printr-o metodă colorimetrică, ce se bazează pe proprietatea acesteia de a da reacţii de diazotare şi cuplare, cu formare de produşi coloraţi.

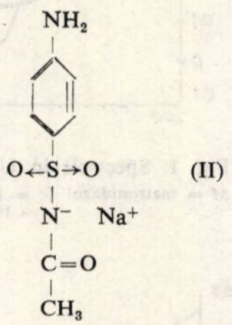
By means of the UV absorption spectrometry, an analytical method was established for the determination of the metronidazole in the presence of the sodium sulphacetamide. The results obtained for the sodium sulphacetamide agreed with those obtained by the colourimetric method based on diazotizing and coupling reactions which give coloured products.

С помощью УФ спектрометрии абсорбции был разработан метод дозировки метронидазола и сульфацетамида натрия в совместном присутствии. Полученные результаты для сульфацетамида натрия сопоставлялись с полученными колориметрическим методом, основаным на его способности вступать в реакции диазотирования и присоединения, с образованием окрашенных соединений.

Pentru dozarea metronidazolului (I), se cunosc metode volumetrice indirecte bazate pe reacţii de reducere cu diverşi reducători ($TiCl_3$, $CrCl_2$) [1—3], metode spectrometrice de absorbţie în UV [3], metode colorimetrice bazate pe reacţia de diazotare şi cuplare succesivă a aminei formate prin reducerea grupării nitro [1, 3], metode polarografice [4] etc.



(I)



(II)

Referitor la dozarea sulfacetamidei sodice (II), metodele menţionate în literatura de specialitate se bazează pe reacţiile chimice la care participă aceasta, prin cele două grupări funcţionale legate de nucleul benzenic, gruparea amino şi gruparea sulfonamidică. Cîteva dintre aceste metode sînt:

— metode gravimetrice şi volumetrice, bazate pe proprietăţile acide ale grupării sulfonamidice [1, 5, 6];

— metode volumetrice, care au la bază reacţii de acilare [1], bromurare [1] şi diazotare [1, 6];

— metode colorimetrice, bazate pe reacţiile de diazotare şi cuplare cu diferiţi agenţi (amine, fenoli, fenoxizi, naftoli) [1, 7] şi pe reacţii de condensare cu aldehide sau cetone (vanilină, *p*-dimetilaminobenzaldehidă, formaldehidă) [1, 8];

— metode spectrometrice de absorbţie în UV [9—11].

Majoritatea metodelor enunţate sînt afectate de interferenţe în cazul asocierii metronidazolului cu sulfacetamida sodică.

În lucrare se prezintă cercetările efectuate pentru dozarea metronidazolului în prezenţa sulfacetamidei sodice, principii active asociate într-un produs farmaceutic românesc, cu acţiune dermatologică, prezentat sub formă de unguent emulsie A/U.

Partea experimentală

A. *Dozarea metronidazolului şi sulfacetamidei sodice prin spectrometrie de absorbţie în UV*

Reactivi şi aparatură

— acid tricloracetic, soluţie 20 %, g/v;

— soluţie-tampon *p*H = 7:824 ml fosfat disodic 0,2 M se amestecă cu 176 ml acid citric 0,1 M;

— soluţie-etalon de metronidazol, în tampon *p*H = = 7, cu o concentraţie de 7,5 μg/ml;

— soluţie-etalon de sulfacetamidă sodică, în tampon *p*H = 7, cu o concentraţie de 5 μg/ml;

— soluţie-probă de analizat: într-un pahar Berzelius de 50 ml se cîntăreşte 1 g probă (sub formă de unguent). Se adaugă 6 ml apă distilată şi se agită timp de 15 min pentru omogenizare. Se adaugă apoi 10 ml soluţie acid tricloracetic 20 % şi se con-

Dr. chim. VIORICA TAMAŞ, chim. SULTANA NIŢĂ, dr. farm. ALEXANDRU CHIRIŢĂ şi farm. ANTOANETA VOICULESCU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

tinuă agitarea încă 10 min. După 5 min, se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu porii fini, dublă, într-un balon cotat de 100 ml, se spală hîrtia de filtru de două ori cu cîte 5 ml soluție acid tricloracetic 20 % și se completează la 100 ml cu apă distilată;

— spectrofotometru Spekord UV-VIS (Carl Zeiss Jena, R.D.G.).

Procedeu

5 ml soluție-probă de analizat se introduc într-un balon cotat de 100 ml și se diluează la semn cu soluție-tampon $pH = 7$.

Se măsoară apoi absorbanța soluției-probă și a soluțiilor-etalon de metronidazol (cu o concentrație de 7,5 μg/ml) și sulfacetamidă sodică (cu o concentrație de 5 μg/ml) la $\lambda = 325$ nm, în cuve de cuarț de 1 cm, față de soluția-tampon $pH = 7$.

Conținutul în metronidazol se calculează cu formula:

$$\% \text{ metronidazol} = \frac{A_{325} \cdot 10^4}{5\,G \cdot A_4}$$

unde:

A_{325} — absorbția soluției probă la $\lambda = 325$ nm;
A_4 — absorbanța specifică a metronidazolului stabilită pe o soluție-etalon de metronidazol cu o concentrație de 7,5 μg/ml;
G — cantitatea de probă luată în lucru, g.

Conținutul în sulfacetamidă sodică se calculează cu formula:

$$\% \text{ sulfacetamidă sodică} = \frac{10^4 \left[\frac{A_{260}}{A_3} - \frac{A_4}{A_3} \cdot \frac{A_{325}}{A_2} \right]}{5\,G}$$

unde:

A_{260} și A_{325} — absorbanțele soluției-probă la $\lambda = 260$ nm și la $\lambda = 325$ nm.
A_2 și A_4 — absorbanțele specifice ale metronidazolului la $\lambda = 325$ nm și la $\lambda = 260$ nm, stabilite pe o soluție-etalon de metronidazol cu o concentrație de 7,5 μg/ml.
A_3 — absorbanța specifică a sulfacetamidei sodice, stabilită pe o soluție-etalon de sulfacetamidă sodică cu o concentrație de 5 μg/ml.
G — cantitatea de probă luată în lucru, g.

B. *Dozarea sulfacetamidei sodice prin metoda colorimetrică de diazotare și cuplare*

Reactivi și aparatură

— azotit de sodiu, soluție 0,1,% g/v;
— acid sulfamic, soluție 0,5,% g/v;
— N-(1-naftil)-etilendiamină diclorhidrat, soluție 0,1, % g/v;
— soluție-probă de analizat: se prepară în același mod ca la determinarea anterioară;
— fotocolorimetru Spekol, Carl Zeiss Jena, R.D.G.

Procedeu

Într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă 1 ml soluție-probă de analizat, 1 ml azotit de sodiu soluție 0,1 % și se agită 3 min. Se adaugă apoi 1 ml acid sulfamic soluție 0,1 % și se agită 2 min. În continuare se adaugă 1 ml N-(1-naftil)-etilendiamină diclorhidrat soluție 0,1 % și se agită puternic. După 15 min, se completează la semn cu apă distilată. Se măsoară absorbanța soluției obținute la $\lambda = 540$ nm, în cuva de 1 cm, față de martor, preparat în aceleași condiții ca și proba. Citirile efectuate se raportează la o curbă-etalon stabilită pe o soluție-etalon de sulfacetamidă sodică cu o concentrație de 1 % g/v.

Rezultate și discuții

Ținînd cont de structura chimică a metronidazolului și sulfacetamidei sodice (care conțin în moleculă cromofori), folosind ca tehnică de lucru metoda spectrometrică de absorbție în UV, s-a studiat posibilitatea dozării acestora în prezență, pe baza diferenței spectrelor electronice în diferite condiții de lucru.

S-a cercetat, în acest scop, influența unor solvenți de polarități diferite și a *p*H-ului asupra poziției și intensității benzilor de absorbție a metronidazolului și sulfacetamidei sodice.

Spectrele electronice înregistrate în diferite condiții sînt prezentate în figura 1 și figura 2.

În tabelul 1, este prezentată influența *p*H-ului asupra spectrelor de absorbție în UV a metronidazolului și sulfacetamidei sodice.

Așa cum se observă din tabelul 1, spectrul electronic al metronidazolului în acid clorhidric 0,1 N prezintă o singură bandă de absorbție, cu maximul la $\lambda = 275-281$ nm.

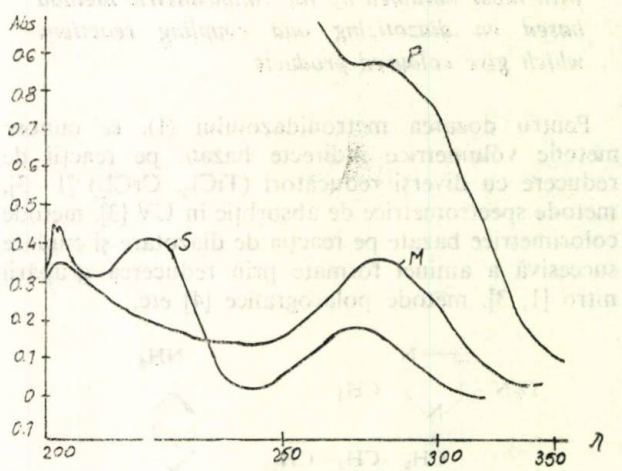


Fig. 1. Spectrele în UV (soluții în HCl 0,1 N, $pH = 1,0$): M = metronidazol (c = 10 μg/ml); S = sulfacetamidă sodică (c = 10 μg/ml); P = probă.

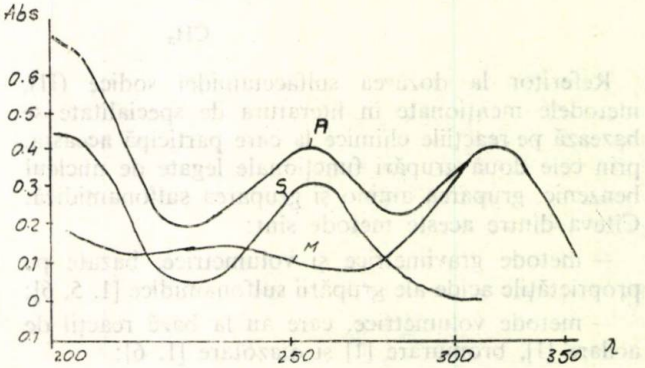


Fig. 2. Spectrele în UV (soluții în tampon $pH = 7$): M = metronidazol (c = 10 μg/ml); S = sulfacetamidă sodică (c = 10 μg/ml); A = amestec sintetic (c = 10 μg/ml sulfacetamidă sodică + 10 μg/ml metronidazol).

Tabelul 1

INFLUENȚA *p*H-ULUI ASUPRA SPECTRELOR ELECTRONICE DE ABSORBȚIE A METRONIDAZOLULUI ȘI SULFACETAMIDEI SODICE

	Solvent/*p*H	nm	Absorbție	ε	Δ E, kcal/mol
Sulfacetamidă sodică C = 5 μg/ml ($1{,}9 \cdot 10^{-5}$ M)	HCl 0,1 N/1,0 H_2O/6,5—7	218—220 270—278 260	0,01 0,095 0,30	11 000 5 000 15 800	131,1 104,5 110,1
Metronidazol C = 7,5 μg/ml ($4{,}3 \cdot 10^{-5}$ M)	HCl 0,1 N/1,0 H_2O/6,5—7	275—281 230—238 320—330	0,25 0,14 0,41	5 800 3 255 9 535	103 122,3 88,1
Amestec sintetic (5 μg/ml sulfacetamidă sodică + + 7,5 μg/ml metronidazol)	HCl 0,1 N/1,0 H_2O/6,5—7	218—220 277 260 320—330	0,31 0,25 0,40 0,41	 9 535	131,1 102 110 88,1
Soluție probă (5 μg/ml sulfacetamidă sodică + + 7,5 μg/ml metronidazol)	HCl 0,1 N/1,0 H_2O/6,5—7	272—275 320—330	— 0,405	 9 537	104,8 88,1

Pentru sulfacetamida sodică, în aceleași condiții, sînt caracteristice două maxime de absorbție la $\lambda = 218-220$ nm și, respectiv, la $\lambda = 270-278$ nm. În cazul probei de analizat, apare o singură bandă de absorbție cu maximul la $\lambda = 272-275$ nm.

Folosind un solvent neutru și polar (apa) pentru sulfacetamida sodică, se observă o solvatocromie negativă a benzii de absorbție de la $\lambda = 270-278$ nm la $\lambda = 260$ nm, însoțită de un efect hipercromic și de o creștere a energiei de tranziție, în timp ce banda de la $\lambda = 218-220$ nm dispare. Aceasta dovedește că starea fundamentală este stabilizată mai puternic decît starea excitată prin interacțiuni cu molecula dizolvantului.

În cazul metronidazolului, pentru aceleași condiții de lucru, se observă o solvatocromie pozitivă a benzii de absorbție de la $\lambda = 275-281$ nm la $\lambda = 320-330$ nm, însoțită de un puternic efect hipercromic și de o scădere a energiei de tranziție. Aceasta se explică prin deblocarea electronilor neparticipanți ai heteroatomului (care în cazul folosirii acidului clorhidric 0,1 N sînt implicați în formarea sării) care pot participa astfel la tranziții, determinînd un efect batocrom.

Înregistrîndu-se spectrele electronice ale amestecurilor sintetice și ale probei de analizat, în aceleași condiții de lucru, în mediu neutru, se respectă constatările menționate pentru cele două principii active studiate separat.

Pe baza acestor concluzii și anume că banda de absorbție care apare în spectrul electronic al probei, în mediu neutru, la $\lambda = 320-330$ nm se datorește în exclusivitate metronidazolului, s-a elaborat, pentru dozarea acestuia, o metodă spectrometrică care folosește acest maxim de absorbție.

Legea Lambert-Beer se verifică în domeniul de concentrație 5—15 μg metronidazol/ml.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute.

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII METRONIDAZOLULUI DIN UNGUENT DERMATOLOGIC (CONȚINUT ÎN METRONIDAZOL 1,5 %)

Nr. determinării	Găsit, %	Eroare, %	Date statistice
1	1,503	+0,2	$n = 8$
2	1,510	+0,66	$X = 1{,}495$
3	1,475	−1,66	$S = 0{,}01543$
4	1,480	−1,33	$S_x = 0{,}00544$
5	1,490	−0,66	$P = 95\%$ $t = 2{,}37$
6	1,515	+1,00	$t \cdot S_x = 0{,}1289$
7	1,520	+2,00	$A = 0{,}0862$
8	1,485	−1,00	$\mu = 1{,}495 \pm 0{,}1289$

Pentru dozarea sulfacetamidei sodice s-au folosit maximele de absorbție de la $\lambda = 260$ nm și $\lambda = 325$ nm.

Aplicînd legea Lambert-Beer pentru aceste două lungimi de undă, se obține următorul sistem de două ecuații, din rezolvarea căruia se poate determina concentrația de sulfacetamidă sodică conținută în probă:

$$A_{325} = C_1 A_1 + C_2 A_2 \quad (1)$$

$$A_{260} = C_1 A_3 + C_2 A_2 \quad (2)$$

unde:

A_1 este absorbția specifică a sulfacetamidei sodice la 325 nm
C_1 — concentrația în sulfacetamidă sodică a probei
C_2 — concentrația în metronidazol a probei
A_{325}, A_{260}, A_2, A_3 și A_4 au semnificațiile menționate în partea experimentală.

Atunci rezultă:

$$C_2 = \frac{A_{325}}{A_2} \quad (3); \quad C_1 = \frac{A_{260}}{A_3} - \frac{A_4}{A_3} \cdot \frac{A_{325}}{A_2} \quad (3)$$

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII SULFACETAMIDEI SODICE DIN UNGUENT DERMATOLOGIC (CONȚINUT ÎN SULFACETAMIDĂ SODICĂ 1%)

Nr. det.	Găsit %		Eroare %		Date statistice pt. metoda de absorbție în UV
	Metoda absorbției în UV	Metoda colorimetrică	Metoda absorbției în UV	Metoda colorimetrică	
1	0,970	0,980	−3,00	−2,00	$n = 8$
2	0,965	0,990	−3,50	−1,00	$X = 1,01$
3	0,980	1,050	−2,00	+5,00	$S = 0,03227$
4	0,985	1,030	−1,00	+3,00	$S_x = 0,01140$
5	1,020	0,970	+2,00	−3,00	$P = 95\%$ $t = 2,37$
6	1,150	0,975	+1,50	−2,50	$t \cdot S_x = 0,2701$
7	0,990	0,978	−1,00	−2,20	$A = 0,2674$
8	1,050	1,150	+5,00	+1,50	$\mu = 1,01 \pm 1,2701$

Legea Lambert-Beer se verifică în domeniul de concentrație de 3—20 μg sulfacetamidă sodică/ml.

Pentru comparație, pentru determinarea sulfacetamidei sodice s-a folosit și o metodă colorimetrică ce se bazează pe diazotarea sulfacetamidei sodice cu azotit de sodiu, urmată de descompunerea excesului de azotit de sodiu cu acid sulfamic și cuplarea compusului diazotat rezultat cu diclorhidrat de N-(1-naftil)-etilendiamină, în urma căreia rezultă un compus colorat care prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 540$ nm.

Rezultatele obținute prin cele două metode sînt prezentate comparativ în tabelul 3.

Concluzii

Studiile efectuate au urmărit elaborarea unei metode rapide și precise pentru dozarea metronidazolului în prezența sulfacetamidei sodice, dintr-un produs farmaceutic românesc, prezentat sub formă de unguent emulsie de tipul A/U.

Concordanța dintre valorile determinate experimental și conținutul declarat al declarat două principii active din probă indică posibilitatea folosirii metodei elaborate pentru controlul analitic curent al produsului.

Bibliografie

1. SIGGIA, S.,,,Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", J. Wiley, New York, 1979.
2. MURRAY, M., J. Pharm. Sci., **38**, 1969, p. 1401.
3. BREINLICH, J., Deutsch. Apoth. Ztg., **104**, 1964, p. 535.
4. KANE, P. O., J. Polarographic, 7, 1961, p. 58.
5. FRITZ, J. S., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 580.
6. SCHLEIDER, E., J. Pharm. Sci., **58**, 1969, p. 1258.
7. U.S.P. XXI, 1985, p. 988.
8. STEFANOVICI, V., Acta pharm. jugos., **9**, 1959, p. 151.
9. WAHBI, A. N., Pharmazie, **33**, 1980, p. 721.
10. WAHBI, A. N., Assoc. Off., Anal. Chem., **62**, 1979, p. 67.
11. MURRAY, M., J. Pharm. Sci., **38**, 1969, p. 1401.

Intrat în redacție: 1.XII.1986

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A 4-HIDROXICUMARINEI

Brevet R.S.R. nr. 87064

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 4-hidroxicumarinei intermediar principal în sinteza medicamentelor anticoagulante, și a raticidelor de tip hidroxicumarinic (Trombostop, Warfarină, Warfarină sodică).

Conform procedeului descris reacția se realizează în rapor molar malonat de difenil : $AlCl_3$ de 1 :2, 25, cu regim de reacție 2h la 140—150°C și 1 h la 150—165°C, cu izolarea produsului prin descompunerea masei de reacție cu HCl, dizolvarea în soluție alcalină și precipitare fracționată cu HCl la $pH = 5$—5,5 și apoi $pH = 1$—2.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul obținerii unui produs pur, cu randament ridicat.

Dosar nr. 111899
Data înregistrării: 16.08.83
Data publicării: 30.12.85
Int. Cl[3]: C07D309/38
Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București.

DETERGENȚI GRANULAȚI PENTRU SPĂLĂRI LA TEMPERATURI MODERATE

Brevet R.S.R. nr. 89263

Invenția se referă la detergenții granulați pentru spălări la temperaturi moderate, la +40°C și la +60°C, adecvați spălărilor manuale și pe mașina de spălat fără tambur, pentru înmuierea rufelor țesute din diferite materiale textile.

Detergenții conform invenției, pe bază de alchil C_{12}—C_{14} dimetilbetaină, conțin 3% alchil C_{12}—C_{14} dimetilbetaină, 5% nonilfenoletoxilat cu n = 10, 5% săpun provenit din acizii grași din untura de porc, 26,7% tripolifosfat de sodiu, 45% sulfat de sodiu, 15% carbonat de sodiu, 2% esteri și eteri celulozici, 0,2% albitori optici, 0,1% parfum.

Invenția are avantajul că permite extinderea gamei de detergenți granulați pentru spălarea la temperaturi moderate, avînd în același timp, și o concentrație totală de substanță activă de 10—16%.

Dosar nr. 115090
Data înregistrării: 02.07.84
Data publicării: 15.03.1986
Int.Cl.[3]: C11D11/04
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice—București.
Titular: Întreprinderea de Detergenți, Timișoara

ION TĂNASE
MIHAELA MANDA
ANA MARIA CÂRSTEA
ION IONECI
CONSTANTIN LUCA

Studiul polarografic al stabilității unor complecși ai europiului, samariului și yterbiului cu liganzi macrociclici polioxa în mediu apos

C.Z. 543.47:546.661—386

S-a studiat comportarea polarografică a ionilor Eu^{+3}, Sm^{+3} și Yb^{+3} în mediu apos de $LiClO_4$ 0,1 M, în absența și în prezența liganzilor macrociclici polioxa 15-coroană-5 și benzo-15-coroană-5, la 25°C. Reducerea polarografică a celor trei cationi decurge în două etape controlate de difuziune, prima implicînd transferul unui singur electron $M^{+3} + e^- \rightleftarrows M^{+2}$, cea de-a doua implicînd transferul a doi electroni. Cele două etape de reducere decurg reversibil pe electrodul picurător de mercur, în mediu apos de $LiClO_4$ 0,1 M, atît în absența, cît și în prezența liganzilor macrociclici. Rezultatele măsurătorilor polarografice au permis calcularea constantelor de stabilitate a ionilor complecși ai celor trei lantanide cu cei doi liganzi macrociclici.

The polarographic behaviour of Eu^{+3}, Sm^{+3} and Yb^{+3} has been studied in aqueous medium of 0.1 M $LiClO_4$, with or without polyoxa 15-crown-5 and benzo-15-crown-5 macrocyclic ligands at 25°C. The polarographic reduction takes place in two steps, the first one implying the transfer of a single electron $M^{+3} + e^- \rightleftarrows M^{+2}$, the second one implying the transfer of two electrons. The two reduction stages are reversible on the dropping mercury electrode in a 0.1 M $LiClO_4$ aqueous medium both in the presence and in the absence of the macrocyclic ligands. The results of the polarographic analysis made possible the calculation of the stability constants of complexions of the three lanthanides with the two macrocyclic ligands.

Было изучено полярографическое поведение ионов Eu^{+3}, Sm и Yb^{+3} в водной среде $LiClO_4$ 0,1 M, в отсутствии и присутствии макроциклических лигандов полиокса 15-корона-5 (15 краун-5) и бензо-15-корона-5, при 25 °C. Полярографическое восстановление трех катионов протекает в двух контролируемые диффузией этапах: на первом этапе происходит передача одного только электрона $M^{+3} + e^- \rightleftarrows M^{+2}$, а на втором — передача двух электронов. Оба этапа протекают обратимо на капельном ртутном электроде, в водной среде $LiClO_4$ 0,1 M, как в отсутствии, так и в присутствии макроциклических лигандов. Результаты полярографических измерений позволили вычислить константы устойчивости комплексных ионов трех лантанидов с двумя данными макроциклическими лигандами.

Polarografia, alături de potențiometrie, voltametrie ciclică, coulometrie și conductometrie, constituie o tehnică electrometrică potrivită pentru studierea comportării electrochimice atît a compușilor macrociclici polioxa și poliaza, cît și a complecșilor formați de aceștia cu cationii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, precum și a unor metale tranziționale [1, 2]. În ultimii ani, au apărut mai multe lucrări consacrate studiului reducerii polarografice a unor cationi metalici complexați cu liganzi macrociclici, în mediu apos și neapos, și evaluării constantelor lor de stabilitate din date polarografice [3—12].

Complecșii lantanidelor cu diferiți liganzi macrociclici au atras atenția în ultimii ani, ca urmare a proprietăților lor [13—17]. De exemplu, liganzi biciclici asemenea criptanzilor 2,2,1 sau 2,2,2, formează complecși deosebit de stabili în soluție apoasă [18]. De asemenea, acești criptanzi sînt capabili să stabilizeze starea de oxidare +2 a Eu și Sm în apă [18] și în metanol [19]. În încercarea de a găsi noi proprietăți ale criptaților lantanidelor, unii cercetători au determinat constantele de stabilitate ale acestor complecși. Aceste determinări, totuși, sînt dificil de efectuat, în primul rînd, datorită cineticii lente a complexării și ușurinței formării hidroxizilor lantanidelor, care limitează siguranța măsurătorilor polarografice în mediu apos [20, 21].

Dr. chim. ION TĂNASE, chim. MIHAELA MANDA, ing. ANA MARIA CÂRSTEA, dr. chim. ION IONECI și prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Cercetările efectuate în solvenți anhidri, asemenea dimetilsulfoxidului [22], metanolului sau carbonatului de propilenă [19], sînt afectate mai puțin de dificultățile experimentale, cu toate că și în cazul lor există probleme cinetice serioase. Astfel, pentru atingerea echilibrului pe durata titrărilor *p*H-metrice ale criptaților lantanidelor în metanol anhidru sînt necesare circa 12 zile [19]. Rezultatele obținute pînă în prezent arată că stabilitatea criptaților lantanidelor este afectată numai de contracția razelor ionice ale lantanidelor și este aproape insensibilă la modificarea cavității liganzilor.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele măsurătorilor polarografice obținute în studiul comportării electrochimice a unor complecși ai lantanidelor (Eu, Sm, Yb) cu poliester macrociclici polioxa-15-coroană-5 și benzo-15-coroană-5 (fig. 1) în mediu apos de $LiClO_4$ 0,1 M.

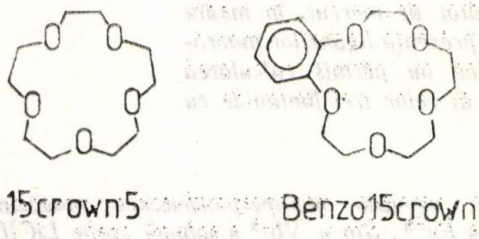


Fig. 1. Liganzii macrociclici utilizați pentru complexarea Eu^{+3}, Sm^{+3} și Yb^{+3}.

Partea experimentală

Măsurătorile polarografice au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic tip PRG 3 Tacussel, echipat cu o celulă cu trei electrozi tip RM 06 Tacussel, termostatată. Capilara utilizată drept electrod picurător de mercur a avut următoarele caracteristici; $m = 1{,}5$ mg·s^{-1} și $\tau = 4{,}15$ s, care au fost determinate în $LiClO_4$ 0,1 M, la $-0{,}600$ V față de electrodul de calomel saturat, la o înălțime a coloanei de mercur $h = 60$ cm. Drept electrod auxiliar a fost utilizat un electrod spiralat din platină tip Pt 121 Tacussel.

Toate măsurătorile au fost efectuate în condiții strict controlate de temperatură, la $25 \pm 0{,}1$°C, iar potențialele au fost măsurate față de electrodul de calomel saturat, tip K 401 Radiometer.

Substanțele folosite au fost tip p.a., iar pentru prepararea soluțiilor și spălarea sticlăriei de lucru s-a folosit apă tetradistilată. Din toate soluțiile supuse măsurătorilor polarografice oxigenul a fost îndepărtat prin barbotarea prin acestea, timp de 10 min, a unui curent de argon purificat.

Rezultate și discuții

Lantanidele sînt elemente puternic electropozitive, formînd în soluție apoasă ioni Ln^{+3}, starea de oxidare +3 constituind starea de oxidare normală a acestora. O parte dintre ele, însă, mai pot avea și alte stări de oxidare (Ce, Eu, Sm, Yb), +2 sau +4, care, în general, sînt mai puțin stabile decît starea +3. Cationii lantanidelor sînt dificili la reducere, aceasta fiind limitată în soluție apoasă doar la elementele europiu, samariu și yterbiu, pentru care starea de oxidare +2 este stabilă. Pe electrodul picurător de mercur, pentru cele trei lantanide, cei mai mulți cercetători [23—32] admit că reducerea ionilor Ln^{+3} (Eu^{+3}, Sm^{+3}, Yb^{+3}) are loc în două etape, rezultînd două unde de reducere, prima implicînd transferul unui singur electron:

$$Ln^{+3} + e^- \rightleftharpoons Ln^{+2}, \quad (1)$$

iar cea de-a doua transferului a doi electroni,

$$Ln^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ln^0, \quad (2)$$

cu formarea amalgamului. Acestor două etape de reducere pe electrodul picurător de mercur pentru Eu^{+3}, Sm^{+3} și Yb^{+3} le corespund polarograme caracteristice unor procese reversibile de electrod, controlate de difuziune, atunci cînd acestea se realizează într-un mediu apos necomplexant de $LiClO_4$ 0,1 M. În mod asemănător se petrec lucrurile atunci cînd reducerea cationilor celor trei lantanide se produce în mediu apos, în prezența celor doi liganzi studiați.

Spre deosebire de complecșii metalelor alcaline, ai taliului (I), ai cadmiului (II) și ai plumbului (II) cu liganzi macrociclici polioxa, unde reducerea ionului complex la starea inferioară de oxidare poate fi reprezentată astfel:

$$M^{+n} L_p + ne^- \rightleftharpoons M^0 + pL, \quad (3)$$

în cazul de față, reducerea ionului complex se produce în două etape, conform ecuațiilor:

$$M^{+n} L_p + (n-m)e^- \rightleftharpoons M^{+m} L_q + (p-q)L, \quad (4)$$

$$M^{m+} L_q + me^- \rightleftharpoons M^0 + qL, \quad (5)$$

unde n și m sînt stările de oxidare ale ionului complex, iar p și q sînt numerele de coordinare ale celor două stări. Dacă procesele de electrod decurg reversibil, potențialul corespunzător echilibrului (4) va fi descris de ecuația:

$$E = E^0 + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{[M^{m+}]^0}{[M^{+n}]^0}, \quad (6)$$

Ținînd seamă de constantele de stabilitate ale complecșilor:

$$\beta ML_p = \frac{[ML_p{}^{+n}]^0}{[M^{+n}]\,[L]^p}; \qquad \beta ML_q = \frac{[ML_L{}^{+m}]}{[M^{+n}]\,[L]^2} \quad (7)$$

pot fi substituite concentrațiile la suprafața electrodului, $[M^{+n}]^0$ și $[M^{+m}]^0$ din ecuația (6), obținîndu-se astfel:

$$E = E^0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{[ML_q]^0}{[ML_p]^0} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{\beta ML_p}{\beta ML_q} - (p-q)\frac{RT}{(n-m)F} \ln [L] \quad (8)$$

Dacă atît forma oxidată, cît și forma redusă sînt prezente în soluție și acestea diferă printr-un singur electron, după substituirea concentrațiilor $[ML_p]^0$ și

$[ML_q]^0$ din ecuația lui Ilkovič și considerînd $D_{MLp} \simeq D_{MLq}$, ecuația (8) poate fi scrisă sub forma:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} P_N \frac{\bar{i}}{\bar{i}d - \bar{i}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta ML_p}{\beta ML_q} - (p-q)\frac{RT}{F} \ln [L] \quad (9)$$

și:

$$E^C_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta ML_p}{\beta ML_q} - (p-q)\frac{RT}{F} \ln [L] \quad (10)$$

Din reprezentarea grafică a variației potențialului de semiundă — $E^C_{1/2}$ în funcție de logaritmul concentrației ligandului poate fi calculată diferența dintre numărul de liganzi coordinați de formă oxidată și, respectiv, de formă redusă, $p-q$. Dacă potențialul de semiundă este independent de excesul de ligand adăugat în soluție, atunci $p-q=0$, deci $p=q$, adică cationul metalic coordinează același număr de liganzi în cele două stări de oxidare.

Din diferența:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E^C_{1/2} = (p-q)\frac{RT}{F} \ln [L] - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta ML_p}{\beta ML_q} \quad (11)$$

se poate calcula raportul $\beta ML_p/\beta ML_q$.

Din variația potențialului de semiundă corespunzător celei de-a doua etape de reducere se poate calcula ML_q, conform relației:

$$\exp\left[-\frac{nF\Delta E_{1/2}}{2.303\,RT}\right] - 1 = \beta ML_q [L] \quad (12)$$

În lucrare s-a abordat studiul echilibrelor de complexare ale cationilor trivalenți și divalenți ai Eu, Sm și Yb în mediu apos de $LiClO_4$ 0,1 M, cu liganzii macrociclici 15-coroană-5 și benzo-15-coroană-5. Au fost alese aceste elemente deoarece potențialele de reducere polarografică a acestora sînt mai puțin catodice și, de aceea, mai ușor accesibile în electrolitul-suport ales, unde nu va exista nici pericolul degajării hidrogenului. Polarogramele obținute, atît pentru reducerea cationilor liberi, cît și pentru cationii complexați, în cele două stări de oxidare, s-au dovedit a corespunde unor reduceri reversibile, controlate de difuziune, pe electrodul picurător de mercur. În acest sens se poate arăta că, la analiza logaritmică a tuturor polarogramelor înregistrate, au fost obținute dependențe liniare, pantele acestor drepte corespunzînd unor reduceri reversibile. De asemenea, coeficientul de temperatură al curentului-limită de difuziune se menține sub 2%.

Din curbele de analiză logaritmică au fost determinate potențialele de semiundă, utilizate apoi pentru calculul constantelor de stabilitate ale complecșilor formați de cationii celor trei lantanide în cele două stări de oxidare. Rezultatele măsurătorilor polarografice și valorile constantelor de stabilitate, calculate pe baza acestor rezultate, sînt prezentate în tabelele 1—6.

Reprezentarea grafică a variației potențialului de semiundă, $E_{1/2}$, în funcție de logaritmul concentrației, corespunzător primei etape de reducere a cationilor complexați (fig. 2) arată că acesta se deplasează către valori mai negative, dar deplasarea este independentă de excesul de ligand. Acest fapt dovedește că se formează complecși stabili în soluție apoasă de $LiClO_4$ 0,1 M și că numărul de liganzi coordinați de cationii celor trei lantanide, în cele două stări de oxidare este același ($p=q$).

Din reprezentarea grafică a variației potențialului de semiundă $E_{1/2}$, în funcție de logaritmul concentrației de ligand, corespunzător celei de-a doua etape de reducere, se observă, de asemenea, o deplasare către potențiale mai negative, variația fiind liniară (fig. 3).

Pantele acestor drepte de variație permit determinarea numărului de liganzi coordinați de cationi divalenți ai celor trei lantanide. Valorile acestor pante sînt în jur de 29 mV, ceea ce dovedește că numărul de coordinare $q=1$, deci complecșii formați sînt de tipul 1:1.

Valorile medii ale constantelor de stabilitate prezentate în tabelele 1—6 sînt suficient de mari, indicînd o stabilitate ridicată a complecșilor formați în ambele stări de oxidare a cationilor lantanidelor cercetate. Este de remarcat faptul că, pentru toate sistemele studiate, valorile constantelor de stabilitate ale complecșilor cationilor divalenți sînt mai mici decît cele corespunzătoare complecșilor formați de cationi trivalenți. Aceasta indică o stabilitate mai mare pentru complecșii ionilor trivalenți ai lantanidelor studiate.

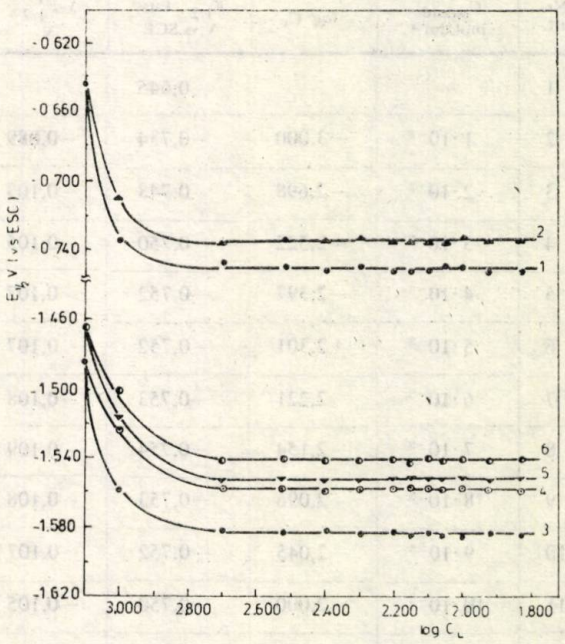


Fig. 2. Variația potențialului de semiundă, $E_{1/2}$, corespunzător primei etape de reducere, în funcție de logaritmul concentrației ligandului pentru sistemele:
1) Eu^{+3}-15-coroană-5; *2)* Eu^{+3}-benzo-15-coroană-5; *3)* Sm^{+3}-15-coroană-5 *4)* Sm^{+3}-benzo-15-coroană-5; *5)* Yb^{+3}-15-coroană-5; *6)* Yb^{+3}-benzo-15-coroană-5, în mediu apos de $LiClO_4$ 0,1 M.

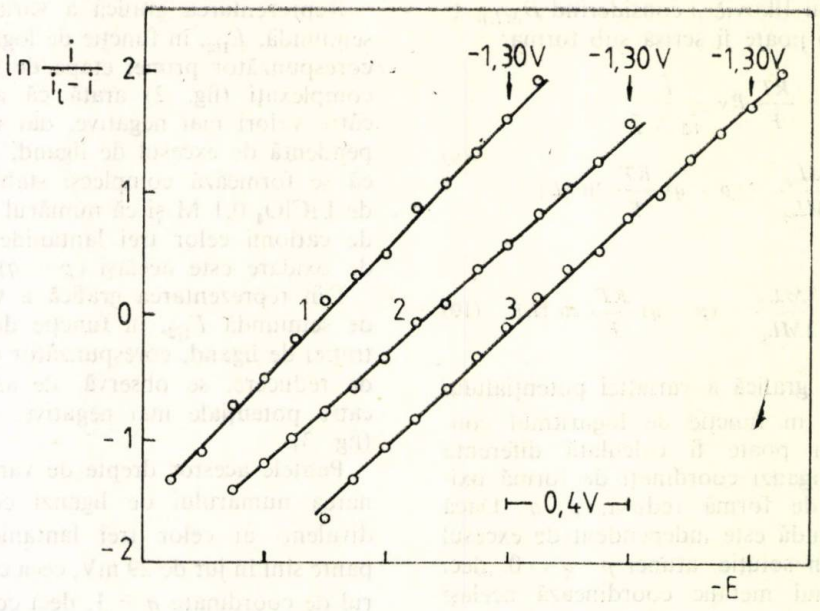


Fig. 3. Variația potențialului de semiundă, $E_{1/2}$, corespunzător celei de-a doua etape de reducere, în funcție de logaritmul concentrației ligandului pentru sistemele:

1) Eu^{+3}-15-coroană-5; *2)* Eu^{+3}-Benzo-15-coroană-5; *3)* Sm^{+3}-15-coroană-5; *4)* Sm^{+3}-benzo-15-coroană-5; *5)* Yb^{+3}-15-coroană-5; *6)* Yb^{+3}-benzo-15-coroană-5.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE PENTRU SISTEMUL 1.10^{-4} mol.dm^{-3} Eu^{+3} + 15-coroană-5, în $LiClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}

Nr. crt.	C_{ligand}, mol.dm^{-3}	log C_1	$E_{1/2}$, Eu^{+3} V.vs.SCE	$\Delta E^1_{1/2}$, V	$E_{1/2}$, Eu^{+2} V.vs.SCE	$\Delta E^2_{1/2}$, V	log β^{+2}_{Eu}	$\log\left(\beta^{+3}_M / \beta^{+2}_M\right)$	log β^{+3}_{Eu}
1	—	—	−0,645	—	−2,020	—	—	—	—
2	$1 \cdot 10^{-3}$	−3,000	−0,734	−0,089	−2,047	−0,027	3,856	1,504	5,350
3	$2 \cdot 10^{-3}$	−2,698	−0,748	−0,103	−2,056	−0,036	3,888	1,741	5,629
4	$3 \cdot 10^{-3}$	−2,522	−0,750	−0,105	−2,062	−0,042	3,925	1,774	5,699
5	$4 \cdot 10^{-3}$	−2,397	−0,752	−0,107	−2,067	−0,047	3,975	1,808	5,783
6	$5 \cdot 10^{-3}$	−2,301	−0,752	−0,107	−2,070	−0,050	3,982	1,808	5,790
7	$6 \cdot 10^{-3}$	−2,221	−0,753	−0,108	−2,073	−0,053	4,006	1,825	5,831
8	$7 \cdot 10^{-3}$	−2,154	−0,754	−0,109	−2,075	−0,055	4,008	1,859	5,867
9	$8 \cdot 10^{-3}$	−2,096	−0,753	−0,108	−2,076	−0,056	3,984	1,825	5,809
10	$9 \cdot 10^{-3}$	−2,045	−0,752	−0,107	−2,078	−0,058	4,001	1,808	5,809
11	$10 \cdot 10^{-3}$	−2,000	−0,750	−0,105	−2,080	−0,060	4,024	1,774	5,798
12	$12 \cdot 10^{-3}$	−1,920	−0,753	−0,108	−2,083	−0,063	4,047	1,825	5,872
13	$15 \cdot 10^{-3}$	−1,823	−0,750	−0,105	−2,085	−0,065	4,018	1,774	5,792
							3,989 ± 0,078	1,777 ± 0,087	5,753 ± 0,134

Tabelul 2

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE PENTRU SISTEMUL 1.10^{-4} mol.dm^{-3} Eu^{+3} Benzo-15-coroană-5-, în $LiClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}

Nr. crt.	C_{ligand}, mol.dm^{-3}	log C_L	$E_{1/2}$ .Eu^{+3}, V.vs.SCE	$\Delta E^1_{1/2}$, V	$E_{1/2}$. Eu^{+3}, V.vs.SCE	$\Delta E^2_{1/2}$, V	log $\beta_{Eu^{+2}}$	$\log(\beta M^{+3}/\beta M^{+2})$	log β Eu^{+3}
1	—	—	−0,645	—	−2,020	—	—	—	—
2	$1\cdot10^{-3}$	−3,000	−0,710	−0,065	−2,034	−0,014	3,295	1,098	4,393
3	$2\cdot10^{-3}$	−2,698	−0,736	−0,091	−2,044	−0,024	3,437	1,538	4,975
4	$3\cdot10^{-3}$	−2,522	−0,732	−0,087	−2,048	−0,028	3,417	1,470	4,887
5	$4\cdot10^{-3}$	−2,397	−0,734	−0,089	−2,053	−0,033	3,478	1,504	4,982
6	$5\cdot10^{-3}$	−2,301	−0,730	−0,085	−2,057	−0,037	3,526	1,536	4,962
7	$6\cdot10^{-3}$	−2,221	−0,734	−0,089	−2,059	−0,039	3,518	1,504	5,022
8	$7\cdot10^{-3}$	−2,154	−0,735	−0,090	−2,060	−0,040	3,487	1,521	5,008
9	$8\cdot10^{-3}$	−2,096	−0,736	−0,091	−2,063	−0,043	3,535	1,538	5,073
10	$9\cdot10^{-3}$	−2,045	−0,736	−0,091	−2,065	−0,045	3,553	1,538	5,091
11	$10\cdot10^{-3}$	−2,000	−0,733	−0,088	−2,067	−0,047	3,577	1,487	5,064
12	$12\cdot10^{-3}$	−1,920	−0,736	−0,091	−2,070	0,050	3,602	1,538	5,140
13	$15\cdot10^{-3}$	−1,823	−0,736	−0,091	−2,072	−0,052	3,574	1,538	5,112
							$3,552\pm0,124$	$1,487\pm0,120$	$4,975\pm0,188$

Tabelul 3

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE PENTRU SISTEMUL 1.10^{-4} mol.dm^{-3} Sm^{+3} β-15-coroană-5, în $LiClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}.

Nr. crt.	C_{ligand}, mol.dm^{-3}	log C_L	$E_{1/2}$, Sm^{+3} V.vs.SCE	$\Delta E^1_{1/2}$, V	$E_{1/2}$, Sm^{+2} V.vs.SCE	$\Delta E^2_{1/2}$, V	log β Sm^{+2}	$\log(\beta Sm^{3+}/\beta Sm^{2+})$	log $\beta_{Sm^{+3}}$
1	—	—	−1,485	—	−2,010	—	—	—	—
2	$1\cdot10^{-3}$	−3,000	−1,558	−0,073	−2,022	−0,012	3,188	0,811	3,999
3	$2\cdot10^{-3}$	−2,698	−1,582	−0,097	−2,033	−0,023	3,397	1,233	4,630
4	$3\cdot10^{-3}$	−2,522	−1,582	−0,097	−2,037	−0,027	3,379	1,233	4,612
5	$4\cdot10^{-3}$	−2,397	−1,585	−0,100	−2,041	−0,031	3,405	1,267	4,672
6	$5\cdot10^{-3}$	−2,901	−1,583	−0,098	−2,045	−0,035	3,454	1,217	4,671
7	$6\cdot10^{-3}$	−2,221	−1,586	−0,101	−2,049	−0,039	3,518	1,217	4,735
8	$7\cdot10^{-3}$	−2,154	−1,584	−0,099	−2,051	−0,041	3,522	1,183	4,705
9	$8\cdot10^{-3}$	−2,096	−1,585	−0,100	−2,052	−0,042	3,499	1,217	4,716
10	$9\cdot10^{-3}$	−2,045	−1,587	−0,102	−2,053	−0,043	3,483	1,250	4,733
11	$10\cdot10^{-3}$	−2,000	−1,583	−0,098	−2,054	−0,044	3,473	1,233	4,706
12	$12\cdot10^{-3}$	−1,920	−1,584	−0,099	−2,058	−0,048	3,533	1,250	4,783
13	$15\cdot10^{-3}$	−1,823	−1,586	−0,101	−2,061	−0,051	3,539	1,250	4,879
							$3,449\pm0,094$	$1,195\pm0,120$	$4,653\pm0,208$

Tabelul 4

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE PENTRU SISTEMUL 1.10^{-4} mol.dm^{-3} Sm^{+3} + 15-coroană-5, în $LiClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}

Nr. crt.	C_{ligand}, mol.dm^{-3}	log C_1	$E_{1/2}$, Sm^{+3} V.vs.SCE	$\Delta E^1_{1/2}$, V	$E_{1/2}$, Sm^{+2} V.vs.SCE	$\Delta E^2_{1/2}$, V	log $\beta_{Sm^{+2}}$	log $\beta_{Sm^{+3}}/\beta_{Sm^{+2}}$	log β Sm^{+3}
1	—	—	−1,485	—	−2,010	—	—	—	—
2	$1 \cdot 10^{-3}$	−3,000	−1,558	−0,073	−2,026	−0,016	3,393	1,233	4,626
3	$2 \cdot 10^{-3}$	−2,698	−1,582	−0,097	−2,031	−0,021	3,315	1,639	4,954
4	$3 \cdot 10^{-3}$	−2,522	−1,582	−0,097	−2,040	−0,030	3,492	1,639	5,131
5	$4 \cdot 10^{-3}$	−2,397	−1,585	−0,100	−2,044	−0,034	3,640	1,690	5,330
6	$5 \cdot 10^{-3}$	−2,301	−1,583	−0,098	−2,047	−0,037	3,623	1,656	5,279
7	$6 \cdot 10^{-3}$	−2,221	−1,586	−0,101	−2,051	−0,041	3,668	1,707	5,375
8	$7 \cdot 10^{-3}$	−2,154	−1,584	−0,099	−2,053	−0,043	3,659	1,673	5,332
9	$8 \cdot 10^{-3}$	−2,096	−1,585	−0,100	−2,055	−0,045	3,662	1,690	5,352
10	$9 \cdot 10^{-3}$	−2,045	−1,587	−0,102	−2,056	−0,046	3,590	1,724	5,314
11	$10 \cdot 10^{-3}$	−2,000	−1,583	−0,098	−2,058	−0,048	3,612	1,656	5,268
12	$12 \cdot 10^{-3}$	−1,920	−1,584	−0,099	−2,061	−0,051	3,636	1,673	5,309
13	$15 \cdot 10^{-3}$	−1,823	−1,586	−0,101	−2,064	−0,054	3,642	1,707	5,349
							3,577 ± 0,110	1,640 ± 0,125	5,218 ± 0,211

Tabelul 5

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE PENTRU SISTEMUL 1.10^{-4} mol.dm^{-3} Yb^{+3} + 15-coroană-5, în $LiClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}

Nr. crt.	C_{ligand}, mol.dm^{-3}	log C_1	$E_{1/2}$, Yb^{+3} V.vs.SCE	$\Delta E^1_{1/2}$, V	$E_{1/2}$, Yb^{+2} V.vs.SCE	$\Delta E^2_{1/2}$, V	log $\beta_{Yb^{+2}}$	log $\beta_{Yb^{+3}}/\beta_{Yb^{+2}}$	log $\beta_{Yb^{+3}}$
1	—	—	−1,465	—	−1,970	—	—	—	—
2	$1 \cdot 10^{-3}$	−3,000	−1,516	−0,059	−1,992	−0,022	3,657	0,862	4,519
3	$2 \cdot 10^{-3}$	−2,698	−1,554	−0,089	−2,003	−0,033	3,799	1,504	5,283
4	$3 \cdot 10^{-3}$	−2,522	−1,552	−0,087	−2,007	−0,037	3,748	1,470	5,218
5	$4 \cdot 10^{-3}$	−2,397	−1,554	−0,089	−2,011	−0,041	3,765	1,504	5,269
6	$5 \cdot 10^{-3}$	−2,301	−1,553	−0,088	−2,015	−0,045	3,809	1,487	5,296
7	$6 \cdot 10^{-3}$	−2,221	−1,552	−0,087	−2,018	−0,048	3,834	1,470	5,296
8	$7 \cdot 10^{-3}$	−2,154	−1,551	−0,086	−2,020	−0,050	3,836	1,453	5,304
9	$8 \cdot 10^{-3}$	−2,096	−1,552	−0,087	−2,022	−0,052	3,847	1,470	5,289
10	$9 \cdot 10^{-3}$	−2,045	−1,552	−0,087	−2,023	−0,053	3,830	1,470	5,317
11	$10 \cdot 10^{-3}$	−2,000	−1,551	−0,086	−2,024	−0,054	3,819	1,453	5,300
12	$12 \cdot 10^{-3}$	−1,920	−1,554	−0,089	−2,027	−0,057	3,842	1,504	5,272
13	$15 \cdot 10^{-3}$	−1,823	−1,552	−0,084	−2,030	−0,059	3,814	1,419	5,346
							3,798 ± 0,052	1,422 ± 0,170	5,222 ± 0,214

Tabelul 6

CARACTERISTICILE POLAROGRAFICE PENTRU SISTEMUL $1 \cdot 10^{-4}$ mol · dm^{-3} Yb^{+3} + benzo-15-coroană-5, în $LiClO_4$ 0,1 mol · dm^{-3}.

Nr. crt.	C_{ligand}, mol · dm^{-3}	log C_1	$E_{1/2}$'Yb^{+3}, V.vs.SCE	$\Delta E^1_{1/2}$, V	$E_{1/2}$'Yb^{+2}, V.vs.SCE	$\Delta E^2_{1/2}$, V	log $\beta_{Yb^{+2}}$	log $\beta_{Yb^{+3}}$/$\beta_{Yb^{+2}}$	log $\beta_{Yb^{+3}}$
1	—	—	−1,465	—	−1,970	—	—	—	—
2	$1 \cdot 10^{-3}$	−3,000	−1,502	−0,037	−1,983	−0,013	3,243	0,625	3,868
3	$2 \cdot 10^{-3}$	−2,698	−1,542	−0,077	−1,994	−0,024	3,437	1,301	4,738
4	$3 \cdot 10^{-3}$	−2,522	−1,540	−0,075	−1,997	−0,027	3,379	1,267	4,646
5	$4 \cdot 10^{-3}$	−2,397	−1,542	−0,077	−2,003	−0,033	3,478	1,301	4,779
6	$5 \cdot 10^{-3}$	−2,301	−1,541	−0,076	−2,005	−0,035	3,454	1,284	4,738
7	$6 \cdot 10^{-3}$	−2,221	−1,540	−0,075	−2,009	−0,039	3,518	1,267	4,785
8	$7 \cdot 10^{-3}$	−2,154	−1,542	−0,077	−2,011	−0,041	3,522	1,301	4,823
9	$8 \cdot 10^{-3}$	−2,096	−1,540	−0,075	−2,013	−0,043	3,535	1,267	4,792
10	$9 \cdot 10^{-3}$	−2,045	−1,541	−0,076	−2,014	−0,044	3,518	1,284	4,802
11	$10 \cdot 10^{-3}$	−2,000	−1,540	−0,075	−2,016	−0,046	3,542	1,267	4,809
12	$12 \cdot 10^{-3}$	−1,920	−1,541	−0,076	−2,019	−0,049	3,567	1,284	4,851
13	$15 \cdot 10^{-3}$	−1,823	−1,540	−0,075	−2,021	−0,051	3,548	1,267	4,815
							$3,478 \pm 0,087$	$1,226 \pm 0,181$	$4,703 \pm 0,257$

Bibliografie

1. KOLTHOFF, J. M., Anal. Chem., **51**, nr. 5, 1979. p. 12.
2. KORYTA, J. şi GROSS, M., „Topics in Bioelectrochemistry and Bioenergetics", 3, ed. Millzzo, G., John Willev, New York, 1980. p. 93.
3. KORYTA, J. şi MITTAL, M. L., J. Electroanal. Chem., **36**, 1972, p. 14.
4. ANGELIS, K., BREZINA, M. şi KORYTA, J., Coll. Czech. Chem. Commun., **45**, 1973, p. 504.
5. PETER, F., şi GROSS, M., J. Electroanal. Chem., 53, 1974 p. 307
6. MALYSHEVA, ZH., KORYTA, J. şi BREZINA, M., Coll. Czech. Chem. Commun., **40**, 1975. p. 2 415.
7. BRITZ, D. şi KNITAL, D., Electrochim. Acta, **20**, 1975, p. 891.
8. AGOSTIANO, A., CLASSELI. M. şi DELLA MONICA, M., J. Electroanal. Chem., **74**, 1976. p. 95.
9. GISSELBRECHT, J. P., PETER, G. şi GROSS, M., J. Electroanal. Chem., **74**, 1976. p. 315.
10. PETER, F., GISSELBRECHT J. P. şi GROSS, M., J. Electrochem. Chem., **86**, 1978, p. 115.
11. MASSEUX, J., DESREUX, J. F., DELCHAMBRE, C. şi DUYCKAERTS, C., Inorg. Chem., **19**, 1980, p. 1893.
12. BOUDON, C., BOUDON, F. şi GROSS, M., J. Electroanal. Chem., **117**, 1981, p. 65.
13. IZATT, R. M., LAMB, J. D. şi HAYMORE, B. L., J. Amer. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 8 344.
14. MASSEUX, J., DESREUX J. F., DELCHAMBRE, C. şi DUYCKAERTS, C., Inorg. Chem., **19**, 1980. p. 1893.
15. MASSEUX, J. şi DESREUX, J. F., J. Amer. Chem. Soc., **104**, 1982, p. 1 967.
16. GILLAIN, G. BARTHELEMY, P., MASSEUX, J. şi DESSREUX, J. F., J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1984**, p. 2 847.
17. BÜNZLI, J. C. şi WESSENER, D., Coordination Chemistry Review, **60**, 1984, p. 191.
18. YEE, E. L., GANSOW, O. A. şi WEAVER, M. J., J. Amer. Chem. Soc., **102**, 1980, p. 2 278.
19. ALMASIO, M.-G., ARNOUD-NEU, F. şi SCHWING-WEILL, M.-J., Helv. Chim. Acta, **66**, 1983, p. 1 296.
20. BURNS, J. H. şi BEES, G. F., Inorg Chem., **20**, 1981, p. 616.
21. ANDEREGG, G., Helv. Chim. Acta, **64**, 1981, p. 1 790.
22. PIZER, R. şi SELZER, A. Inorg. Chem., **22**, 1983, p. 1 359.
23. NODEK, W. şi BURKL, A., Angew Chem., **50**, 1937, p. 362.
24. PURUSHOTTOM, A. şi RAGHAVANA, BH., S.V. Anal. Chim. Acta, **12**, 1955, p. 589.
25. SEVRYNKOV, N. N. şi HASSAN, M. Z., Zh. Anal. Khim., **10**, 1967, p. 1251.
26. KOLTHOFF, J. M. şi LINGANE, J. J., „Polarography", II, 2° ed., Interscience Publishevo, New York, 1952, p. 435.
27. KOLTHOFF, J. M. şi COETZEE, J. F., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1 344.
28. RABIDEOW, S. W. şi GLOOKER, G., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1 344.
29. ESTEE, C. R. şi GLOKER, G., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1 344.
30. WISE, E. N. şi COKAL, E. J., J. Electroanal. Chem., **32**, 1970, 1 417.
31. LEVEQUE, A. şi ROSSET, R., Bull. Chem. Soc. Chim. France, **12**, 1970, p. 4 205.
32. LEVEQUE, A. şi ROSSET, R., Bull. Chem. Soc. Chim., France, **12**, 1970, p. 4 205.

Intrat în redacţie: 16.I.1987

brevete

COMPOZIŢIE ANTISPUMANTĂ PENTRU INDUSTRIA DE ÎNGRĂŞĂMINTE

Brevet R.S.R. nr. 90664

Compoziţia conform invenţiei este constituită din n-parafine C_{10}—C_{16} şi acizi graşi naturali C_{12}—C_{22}, proveniţi din uleiuri vegetale sau grăsimi naturale, în raport în greutate cuprins între 1:3 şi 3:1.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă avantajul că este constituită din materii prime uşor accesibile, cu bun efect antispumant şi inerte faţă de soluţiile de îngrăşăminte.

Dosar nr. 118175
Data înregistrării: 28.03.85
Data publicării: 29.11.86
Int.Cl.[4]: B01D19/04// G10G3/10

Titular: Întreprinderea de Săpun „STELA", Bucureşti

DEMETRA DRĂGAN
DAN GHEORGHE MANCAŞ

Insecticide organofosforice microîncapsulate

II. Variaţia conţinutului de insecticid din suspensiile apoase de microcapsule cu Malation şi Disulfoton în condiţii de stocare îndelungată*

C.Z.: 632.951

Este prezentată variaţia conţinutului de insecticide organofosforice S-1,2-bis(etoxicarbonil)etil 0,0-dimetil fosforditioat (Malation) şi 0,0-dietil S-2-etiltioetil fosforditioat (Disulfoton) din suspensii apoase de microcapsule, la diverse intervale de timp de stocare şi în funcţie de unii parametri fizico-chimici ai microcapsulelor. În recipient închis şi la temperaturi cuprinse între 10—25°C, scăderea conţinutului de insecticid în sistem, după 24 de luni, atinge valori maxime de circa 15% pentru Malation şi, respectiv, de 3% pentru Disulfoton.

The variation of the content of the organophosphorus insecticides S-1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl 0,0-dimethyl phosphorodithioate (Malathion), and 0,0-diethyl S-2-ethylthioethyl phosphorodithioate (Disulfoton) in aqueous microcapsule suspensions, at different time intervals of preservation, and in relation with physicochemical parameters of the microcapsules is presented. After 24 months, at a temperature range of 10—25°C, in closed containers, maximum values of the decreasing insecticide content were observed namely 15% for Malathion, and only 3% for Disulfoton.

Приводится изменение содержания органофосфорных инсектицидов S-1,2-бис(этоксикарбонил)этил 0,0-диметил фосфородитиоата (Малатион) и 0,0-диэтил S-2-этилтиоэтил фосфородитиоата (Дисульфотон) в водных суспензиях микрокапсулей, при различном времени хранения и в зависимости от некоторых физико-химических параметров микрокапсулей. В закрытом сосуде и при температурах, лежащих между 10—25 °C, уменьшение содержания инсектицида в системе, после 24 месяцев, достигает максимальное значение — около 15% для Малатиона и 3% для Дисульфотона.

Suspensiile apoase de microcapsule conţinînd insecticide organofosforice, destinate aplicaţiilor agrotehnice şi de uz sanitar, se prezintă, în general, sub forma unor lichide omogene, uşor vîscoase, concentrate în microcapsule (40—60% gr.) şi în substanţă activă (20—30% gr.). Concentraţiile de stropire necesare se obţin în momentul aplicaţiei prin diluarea corespunzătoare a suspensiei, sub agitare, cu apă din surse naturale.

Întrucît condiţiile specifice de utilizare presupun stocări prealabile de lungă durată, care se pot extinde pînă la aproximativ 24 de luni, menţinerea calităţilor fizico-chimice ale produselor pe tot parcursul duratei de păstrare este esenţială pentru asigurarea unor eficienţe ridicate în combaterea dăunătorilor. În acest sens, o importanţă deosebită prezintă menţinerea, la valori apropiate de cea iniţială, a conţinutului de substanţă activă (s.a.) al produselor.

Într-o lucrare anterioară [1], a fost descrisă o tehnică de lucru utilizată pentru determinarea cantitativă a insecticidelor organofosforice S-1,2-bis(etoxicarbonil)(etil 0,0-dimetil fosforoditioat (Malation) şi 0,0-dietil S-2-etiltioetil fosforoditioat (Disulfoton) din suspensii apoase de microcapsule.

În această lucrare, sînt examinate aspecte legate de stabilitatea unor suspensii apoase de microcapsule conţinînd insecticidele Malation şi Disulfoton, prin intermediul evaluării conţinutului de insecticid (s.a.), la diferite intervale de timp, prin analiză gaz cromatografică, în condiţii normale de păstrare a produselor.

Partea experimentală

Au fost utilizate suspensii apoase de microcapsule cu pereţi de poliuree reticulată, obţinuţi printr-o reacţie de poliadiţie interfacială [2, 3]. Conţinutul mediu de microcapsule al suspensiilor era cuprins între 50—60% gr, peretele microcapsulelor avînd aceeaşi compoziţie chimică la toate probele examinate iar *p*H-ul mediului apos de dispersie fiind în jur de 7,5—8,0. În compoziţia miezului microcapsulelor, a fost inclus şi un solvent aromatic cu p.f. > 100°C.

Unele caracteristici fizico-chimice ale probelor studiate sînt prezentate în tabelul 1.

Au fost selectate două seturi de probe (450 ml) conţinînd insecticidele Malation (A_1—A_6) şi Disulfoton (B_1—B_6), care au fost introduse în sticle brune,

* Nota I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti) 37, nr. 9, 1986, p. 880.

Chim. DEMETRA DRĂGAN, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.
Chim. DAN G. MANCAŞ, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică — Iaşi.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE PROBELOR DE SUSPENSII APOASE DE MICROCAPSULE

Proba, cod	Peretele microcapsulelor, %*	Raport miez perete, g/g	Dimensiuni ale microcapsulelor, μm, %		
A_1	4,60	20,4:1,0	ø < 1,0 11,20	1,0 < ø < 7,5 87,30	ø > 7,5 1,50
A_2	4,70	20,1:1,0	ø < 1,0 8,30	1,0 < ø < 7,5 90,0	ø > 7,5 1,70
A_3	7,30	12,7:1,0	ø < 1,0 9,20	1,0 < ø < 7,5 86,50	ø > 7,5 4,30
A_4	10,50	8,5:1,0	ø < 5,0 27,80	5,0 < ø < 20,0 67,30	ø > 20,0 4,90
A_5	10,60	8,4:1,0	ø < 5,0 26,30	5,0 < ø < 20,0 71,0	ø > 20,0 2,70
A_6	13,50	6,4:1,0	ø < 5,0 27,0	5,0 < ø < 20,0 70,3	ø > 20,0 2,70
B_1	4,30	22,8:1,0	ø < 1,0 8,10	1,0 < ø < 7,5 91,0	ø > 7,5 0,90
B_2	4,70	20,0:1,0	ø < 1,0 15,60	1,0 < ø < 7,5 76,20	ø > 7,5 8,50
B_3	5,40	17,6:1,0	ø < 1,0 10,63	1,0 < ø < 7,5 87,40	ø > 7,5 1,94
B_4	10,50	8,6:1,0	ø < 5,0 30,40	5,0 < ø < 20,0 67,80	ø > 20,0 1,80
B_5	12,50	7,0:1,0	ø < 5,0 32,60	5,0 < ø < 20,0 66,90	ø > 20,0 0,50
B_6	14,70	5,8:1,0	ø < 1,0 10,80	1,0 < ø < 7,5 88,10	ø > 7,5 1,10

* Cantitatea de polimer formator de perete, raportată la masa microcapsulelor.

cu dop rodat, cu capacitatea de 500 ml şi care au fost menţinute la temperatura mediului ambiant (10—25°C) timp de 24 de luni. Analizele cantitative ale conţinutului de insecticide din suspensiile apoase de microcapsule au fost efectuate prin tehnica de lucru descrisă anterior [1]. Valorile obţinute reprezintă media a minimum trei determinări paralele.

Conţinutul de polimer formator de perete (valoare medie) a fost evaluat printr-o tehnică de dozare a componentelor care participă la formarea acestuia

Distribuţia după dimensiuni a microcapsulelor a fost obţinută printr-o tehnică obişnuită de numărare, la microscopul optic, folosind un ocular cu scală gradată.

Rezultate şi discuţii

Insecticidele organofosforice, derivaţi ai acizilor tio- şi ditiofosforic, reprezentate în această lucrare prin Disulfoton şi Malation sînt, în general, substanţe biodegradabile şi cu stabilitate chimică relativ redusă [4]. Ele suferă degradări chimice şi biochimice, prin procese de oxidare (oxidarea legăturii P=S), sau de hidroliză, în funcţie de *p*H sau sub acţiunea unor enzime (ruperea legăturilor P—O, sau P—S).

Ca formă specifică de condiţionare, suspensia apoasă de microcapsule conţinînd pesticide presupune un contact intim şi de lungă durată al microcapsulelor cu mediul de dispersie apos, suprafaţa de contact fiind cu atît mai mare cu cît dimensiunile acestora sînt mai mici.

Deşi prezenţa apei favorizează reacţiile de scindare hidrolitică a compuşilor organofosforici, membrana polimeră aflată la interfaţă are calitatea de a proteja s.a. pe care o înconjoară, de contactul direct cu mediul ambiant.

Acest efect de protecţie este condiţionat de o serie de factori care caracterizează microcapsulele: grosimea peretelui, respectiv cantitatea de material polimer care formează peretele, gradul de umflare a polimerului formator de perete sub acţiunea componentelor din miez, dimensiunea medie etc.

În condiţii de echilibru, datorită proprietăţilor de membrană semipermeabilă a peretelui microcapsulelor faţă de compuşi cu moleculă mică, se realizează o parţială difuziune a insecticidului organofosforic din miezul microcapsulelor în mediul apos înconjurător. Cantitatea de insecticid care difuzează prin peretele microcapsulelor depinde de solubilitatea acestuia în apă, de viteza sa de degradare în prezenţa apei, de

Tabelul 2

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE MALATION ÎN SUSPENSIILE APOASE DE MICROCAPSULE

Proba, cod	% s. a., g/100 ml suspensie				
	inițial	după 6 luni	după 12 luni	după 18 luni	după 24 de luni
A_1	21,20	20,40 $D_r = 96,20$; $D_p = 3,80$	19,80 $D_r = 93,40$; $D_p = 6,60$	18,90 $D_r = 89,20$; $D_p = 10,80$	18,20 $D_r = 85,90$; $D_p = 14,10$
A_2	21,20	20,90 $D_r = 98,60$; $D_p = 1,40$	20,20 $D_r = 95,30$; $D_p = 4,70$	19,40 $D_r = 91,50$; $D_p = 8,50$	18,60 $D_r = 87,70$; $D_p = 12,30$
A_3	21,00	20,70 $D_r = 98,50$; $D_p = 1,50$	20,10 $D_r = 95,70$; $D_p = 4,30$	19,70 $D_r = 93,80$; $D_p = 6,20$	19,20 $D_r = 90,90$; $D_p = 9,10$
A_4	10,60	10,10 $D_r = 95,30$; $D_p = 4,70$	9,70 $D_r = 91,50$; $D_p = 8,50$	9,20 $D_r = 86,80$; $D_p = 13,20$	9,00 $D_r = 84,90$; $D_p = 15,10$
A_5	19,70	19,50 $D_r = 99,00$; $D_p = 1.00$	19,00 $D_r = 96,50$; $D_p = 3,50$	18,80 $D_r = 95,40$; $D_p = 4,60$	18,00 $D_r = 91,40$; $D_p = 8,60$
A_6	19,30	19,10 $D_r = 99,00$; $D_p = 1,00$	18,90 $D_r = 97,90$; $D_p = 2,10$	18,50 $D_r = 95,90$; $D_p = 4,10$	18,20 $D_r = 94,30$; $D_p = 5,70$

Obs.: D_r, D_p – Cantitatea de insecticid (s.a.) rămasă, respectiv pierdută, în % din cantitatea inițială

Tabelul 3

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE DISULFOTON ÎN SUSPENSIILE APOASE DE MICROCAPSULE

Proba cod	% s.a., g/100 ml suspensie				
	inițial	după 6 luni	după 12 luni	după 18 luni	după 24 de luni
B_1	23,30	23,10 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	22,90 $D_r = 98,30$; $D_p = 1,70$	22,70 $D_r = 97,40$; $D_p = 2,60$	22,60 $D_r = 97,00$; $D_p = 3,00$
B_2	23,40	23,20 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	23,10 $D_r = 98,30$; $D_p = 1,70$	23,00 $D_r = 98,70$; $D_p = 1,30$	22,70 $D_r = 97,00$; $D_p = 3,00$
B_3	24,20	24,10 $D_r = 99,50$; $D_p = 0,50$	24,00 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	24,00 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	23,80 $D_r = 98,30$; $D_p = 1,70$
B_4	22,90	22,80 $D_r = 99,60$; $D_p = 0,40$	22,80 $D_r = 99,60$; $D_p = 0,40$	22,70 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	22,70 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$
B_5	22.00	22,00 $D_r = 100,0$; $D_p = -$	22,00 $D_r = 100,0$; $D_p = -$	21,80 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	21,80 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$
B_6	22,00	21,90 $D_r = 99,50$; $D_p = 0,50$	21,80 $D_r = 99,10$; $D_p = 0,90$	21,90 $D_r = 99,50$; $D_p = 0,50$	21,70 $D_r = 98,60$; $D_p = 1,40$

Obs : D_r, D_p – Cantitatea de insecticid (s.a.) rămasă, respectiv pierdută, în % din cantitatea inițială

temperatură, de raportul cantitativ dintre microcapsule și mediul apos de dispersie și de compoziția acestuia din urmă (ingrediente prezente, *p*H etc.).

Pentru comparație, conținutul de insecticid al probelor, la un moment dat, a fost interpretat în termeni procentuali reprezentînd cantitatea de insecticid rămasă sau pierdută, față de valoarea existentă inițial.

Conform așteptărilor, pierderile de s.a. la diferite intervale de timp de stocare a probelor sînt cu atît mai pronunțate cu cît cantitatea de material polimer care formează peretele microcapsulelor este mai redusă, iar dimensiunile medii ale microcapsulelor sînt mai mici (probele A_1—A_3, A_5, A_6, tabelul 2; B_1—B_3, B_5, B_6, tabelul 3).

O scădere a ponderii insecticidului organofosforic în compoziția miezului microcapsulelor, în favoarea solventului organic însoțitor, mai volatil (proba A_4, tabelul 2), are ca efect pierderi de s.a. mai mari, ca rezultat al antrenării acesteia într-un proces de volatilizare lentă, la temperatura de stocare.

Malationul și Disulfotonul sînt agenți de solvatare „buni" pentru peretele de poliuree reticulată al microcapsulelor studiate, efectele de umflare a polimerului fiind comparabile. Ca atare, diferențele care se constată între probele de microcapsule cu caracteristici similare de dimensiuni și perete se datorează, în principal, valorilor diferite de solubilitate în apă a celor două insecticide. Conform datelor

din literatură, la temperatura camerei, solubilitatea Disulfotonului este de circa 25 mg/l apă, iar cea a Malationului de circa 145 mg/l apă [5], ceea ce explică scăderea mai pronunţată în timp a conţinutului de Malation, ca rezultat al difuziuni sale crescute în apă, unde se produce degradarea sa ulterioară (tabelele 2 şi 3).

Concluzii

Evaluarea conţinutului de insecticid al suspensiilor apoase de microcapsule conţinînd Malation şi Disulfoton, prin analiză gaz-cromatografică, la diferite intervale de timp, poate reprezenta un indiciu al gradului de stabilitate a produselor în condiţii de păstrare îndelungată.

Totodată, stabilirea de corelaţii cantitative între caracteristicile fizico-chimice ale suspensiilor apoase de microcapsule şi conţinutul de insecticid permite o selectare judicioasă a produselor pentru aplicaţii specifice.

Bibliografie

1. MANCAS, D. G. şi DRĂGAN, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37. nr. 9. 1986, p. 800.
2. DRĂGAN, D. şi CARPOV, A., Brevet R.S.R. nr. 73829, 1980.
3. DRĂGAN, D. şi CARPOV, A., Brevet R.S.R. nr. 76732, 1981.
4. AVRAM, M., „Antidăunători", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1974, p. 153, 200, 217.
5. * * * „The Pesticide Manual"; Ed. a 6-a, ed. CH. R. WORTHING, The British Crop Protection Council, 1979, I, p. 221, II, p. 321.

Intrat în redacţie: 14.IV.1986

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA *p*-METILAMINOBENZOIL-L-GLUTAMATULUI DE DIETIL

Brevet R.S.R. nr. 89821

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a *p*-metilaminobenzoil-L-glutamatului de dietil, utilizat ca intermediar în sinteza unor analogi ai acidului folic, cum ar fi Methotrexatul, medicament anticanceros.

Conform procedeului, se condensează clorura acidului N-tosil-*p*-metilaminobenzoic cu L-glutamat de dietil, se îndepărtează apoi grupa tosil din N-tosil-*p*-metil-aminobenzoil-L-glutamat de dietil. Detosilarea se efectuează cu acid clorhidric în acid acetic, în prezenţă de clorură de zinc sau mercurică aflate în raport molar faţă de clorura acidă de 2,5:1.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţine *p*-metilaminobenzoil-L-glutamatul de dietil cu randamente mai mari decît cele din literatură cu 10—15%;

— se obţin economii, prin utilizarea unor reactivi ieftini;

— se pot mări cantităţile luate în lucru de 50 ori faţă de cele indicate în literatură, fără a afecta randamentele şi calitatea produsului.

Dosar nr. 114923
Data înregistrării: 19.06.84
Data publicării: 30.07.86
Int.Cl.[3]: C07C101/22

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Centrul Cluj-Napoca.
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA DISULFURII DE ALIL

Brevet R.S.R. nr. 89670

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea disulfurii de alil utilizată în amestecuri de aromatizanţi pentru aroma de usturoi şi de asemenea ca repelant, ca aditiv în mase plastice şi în uleiuri minerale.

Conform procedeului, se supune reacţiei sulfura de sodiu hidratată, cu sulf în raport 1/2, prin agitare la temperatura de reflux, cînd se obţine polisulfura de sodiu, după care se adaugă doi moli de clorură de alil, sub agitare la temperatura de 20±5°C, în prezenţa unor săruri cuaternare de amoniu avînd formula generală (I):

$$R_1R_2R_3R_4NX$$

în care R_1, R_2, R_3, R_4, sînt radicali alchil inferiori, alil, benzil şi X reprezintă Cl.

Aplicarea procedeului descris are avantajul că utilizînd ca mediu de reacţie apa, se asigură o conversie cantitativă a clorurii de alil la temperatura ambiantă, prin agitare eficientă, prin utilizarea unor compuşi cuaternari de amoniu, obţinîndu-se o cantitate maximă de disulfură de amoniu şi relativ puţină monosulfură şi trisulfură.

Dosar nr. 114966
Data înregistrării: 22.06.84
Data publicării: 30.06.86
Int.Cl.[4]: C07C140/12
Titular: Întreprinderea „Plafar". Orăştie, judeţul Hunedoara.

ALECSANDRU PAVEL
CEZARINA DASCĂLU

Calculul termotehnologic al faclelor industriale. II*

C.Z.: 662

Valorificîndu-se metoda analitică a lui Kent şi metoda grafoanalitică a lui Tan, se elaborează algoritmul de calcul privind înălţimea coşului de faclă, distanţa radială la sol, diametrul arzătorului coşului de faclă, diametrul vaselor de faclă, regimul injectării de abur, regimul purjării cu gaze etc.

Kent's analytical method and Tan's grapho-analytical method were used in order to establish the algorithm for the calculation of the height of the flare stack, the diameter of the flare burner, the radial distance to the ground, the diameter of the flare vessels, the steam injection regime and the gas purging regime etc.

Используя аналитический метод Кента и графоаналитический метод Тана разрабатывается алгоритм расчета высоты факельной трубы, радиального расстояния от заемли, диаметра горелки факельной трубы, диаметра факельных емкостей, режима впрыска пара, режима продувки газами и т.б.

Înălţimea coşului de faclă. Admiţîndu-se că emisia termică a flăcării faclei este distribuită *uniform* pe toată lungimea sa L (deci $q_{fx}/L = \varepsilon_f Q_f/4\pi L x_f^2$ — formula 24), că efectul de jet *nu se ia în consideraţie* ($a = 0$ — fig. 1) şi că descărcarea prin coşul faclei se face în *aer liniştit* (fără vînt, deci $w_v = 0$ — fig. 1), rezultă (pentru $x_f \to z_{f\,\min}$):

$$q_{f\,\max} = \frac{\varepsilon_f (Q_f/L)}{4\pi} \int_H^{H+L} \frac{dz}{z_{f\,\min}^2} = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi H(H+L)} = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi z_H^2}, \tag{49}$$

unde:

$$z_H = \sqrt{H(H+L)}\,. \tag{50}$$

Aşadar:

$$H = \frac{1}{2}\left[\left(L^2 + \frac{\varepsilon_f Q_f}{\pi q_{f\,\max}}\right)^{1/2} - L\right], \tag{51}$$

respectiv:

$$z_H^2 = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi q_{f\,\max}}, \tag{52}$$

adică:

$$H = \frac{1}{2}\left[(L^2 + 4z_H^2)^{1/2} - L\right]. \tag{53}$$

Pentru *cel mai scurt* coş de faclă, cu $q_d = q_{f\,\max} = 10\,410$ W/m² (fig. 11 în [17]), cînd $\tau_e = 0$, din (27) se obţine (x_f în m):

$$x_f = \sqrt{\frac{\varepsilon_t Q_f}{4\pi \cdot 10\,410}} = 0{,}00276\sqrt{\varepsilon_t Q_f}\,,$$

iar pentru $q_d = q_a = 1\,388$ W/m² (fig. 10 în [17]), tot din (27), rezultă (x_f în m):

$$x_f = \sqrt{\frac{\varepsilon_t Q_f}{4\pi \cdot 1\,388}} = 0{,}00757\sqrt{\varepsilon_t Q_f}\,.$$

Dacă se ia în consideraţie şi efectul de jet ($a \neq 0$, fig. 7), atunci (50) se metamorfozează astfel:

$$z'_H = \sqrt{(H+a)[(H+a)+L]}\,. \tag{54}$$

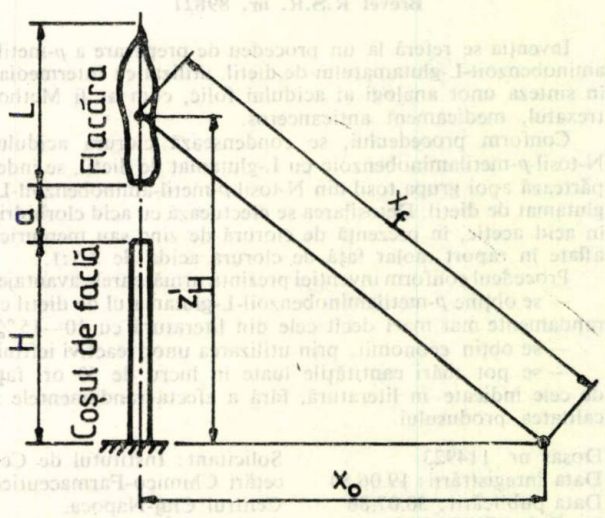


Fig. 7. Schema de calcul a lui K e n t, în abordarea aprofundată (cînd se consideră efectul de jet), pentru facla cu descărcare în atmosferă liniştită (fără vînt) [10].

* Partea I a articolului a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 8, 1987, p. 716.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti
Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petroliere.
Ing. CEZARINA DASCĂLU, Combinatul Petrochimic — Borzeşti.

Distanța radială la sol. În condițiile descărcării prin faclă în *atmosfera liniștită*, deci în absența vîntului, din triunghiul dreptunghic corespunzător (fig. 1), pentru distanța radială la sol x_0 — indiferent de valoarea mărimii a (fig. 7), deci cu sau fără considerarea efectului de jet — se obține expresia:

$$x_0 = (x_f^2 - z_H^2)^{1/2} = \sqrt{x_f^2 - H(H+L)}\,, \qquad (55)$$

pentru o viteză de salvare a oamenilor prin autoevacuare rapidă (prin fugă) $w_e = 6{,}1$ m/s [17] rezultînd:

$$x_0 = w_e \tau_e = \sqrt{x_f^2 - H(H+L)}\,, \qquad (56)$$

respectiv* (τ_e în s):

$$\tau_e = \frac{1}{w_e}\sqrt{x_f^2 - H(H+L)} = 0{,}164\sqrt{x_f^2 - H(H+L)}\,. \qquad (57)$$

Evident, distanța radială x_0, calculată cu (56), determină conturul circular de *securitate umană* (fig. 6 în lucrarea [17]) pentru coșul de faclă cu descărcare liberă în aerul atmosferic *liniștit*. Practic, valorificarea egalității duble (56) se poate face potrivit următoarei scheme:

$$q_{f\,\max} \longrightarrow \text{fig. 11 în [17]} \longrightarrow \tau_e \longrightarrow x_0 \begin{matrix} \nearrow x_f \\ \text{sau} \\ \searrow z_H \end{matrix}\,.$$

(limitat, impus) (rezultat) (calculat)

În circumstanțele descărcării prin faclă în *atmosfera agitată*, deci în prezența vîntului, cu $\operatorname{tg}\beta = w_{v\,\max}/w$, aici $w_v \to w_{v\,\max}$ fiind viteza vîntului (componenta orizontală), rezultă:

— cînd *se neglijează* efectul de jet (deci $a = 0$, fig. 8):

$$x_0 = (z_H - H)\sin\beta + \sqrt{x_f^2 - [H + (z_H - H)\cos\beta]^2}\,; \qquad (58)$$

— cînd *se ia în considerație* efectul de jet ($a \neq 0$, $z'_H > z_H$, fig. 9):

$$x'_0 = (z'_H - H)\sin\beta + \sqrt{x_f^2 - [H + (z'_H - H)\cos\beta]^2}\,, \qquad (59)$$

această din urmă distanță x_0 și x'_0 determinînd conturul circular** de *securitate tehnică* în afara căruia se pot amplasa utilajele tehnologice și poate opera personalul de serviciu.

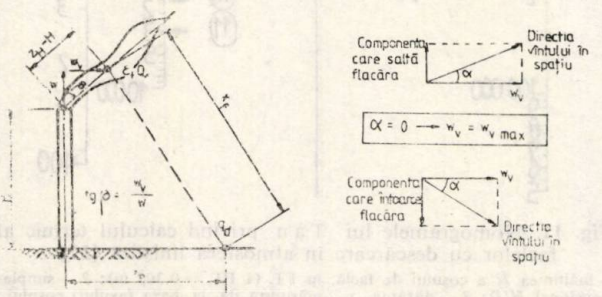


Fig. 8. Schema de calcul a lui K e n t, în abordarea primară, pentru facla cu descărcare în atmosferă agitată (cu vînt) [9].

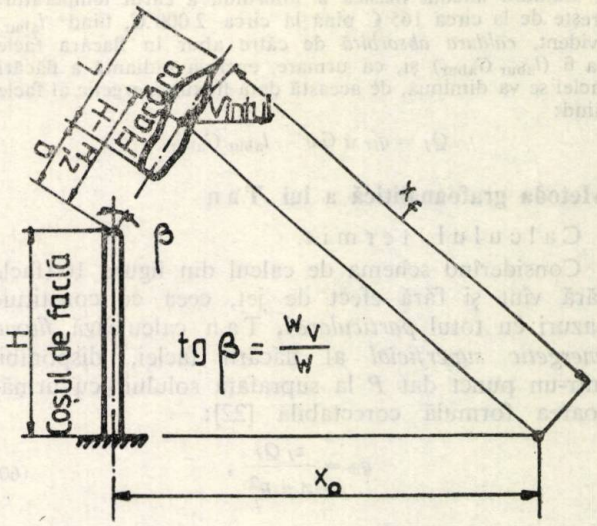


Fig. 9. Schema de calcul a lui K e n t, în abordarea aprofundată (cînd se consideră efectul de jet), pentru facla cu descărcare în atmosferă agitată (cu vînt) [10].

Date fiind condițiile dinamice (vînt etc.) ale atmosferei înconjurătoare, față de cele privind viteza de ieșire a gazelor la descărcarea din coșul faclei, pentru calculele practice se poate admite că unghiul β (fig. 8 și 9) este foarte mic, astfel că $\sin\beta = \operatorname{tg}\beta = w_v/w$ și $\cos\beta = 1$, rezultînd următoarele formule simplificate:

$$x_0 = (z_H - H)\frac{w_v}{w} + \sqrt{x_f^2 - z_H^2}\,; \qquad \text{(fig. 8)}$$

$$x'_0 = (z'_H - H)\frac{w_v}{w} + \sqrt{x_f^2 - z'^2_H}\,. \qquad \text{(fig. 9)}$$

Injectarea de abur. În practică, pentru asigurarea flăcării neluminoase la faclele industriale (fără fum), se procedează la injectarea de abur în coșul de faclă. Jeturile de abur corespunzătoare ameliorează combustia la faclă și preiau o parte din căldura flăcării, ceea ce diminuează fluxul energetic implicat. Din păcate, costul aburului fiind prohibit, în general, injectarea de abur se declanșează numai în circumstanțele debitului maxim la faclă (fig. 4).

După K e n t [10], condițiile de operare ale ejectoarelor de aer cu abur, care deservesc coșurile de faclă, sînt următoarele: presiunea aburului → 90 psig = 6,2 bar; tirajul de aer → 2 in H_2O = 50,8 mm H_2O; temperatura aerului → 70°F = 21°C; $G_{aer}/G_{abur} = 14$. În alternativele cu *jeturi de abur simple*, eficacitatea — din punctul de vedere al antrenării aerului — este cu mult mai bună, rezultînd $G_{aer}/G_{abur} = 3$.

Din ecuația de bilanț a combustiei la faclă, scrisă de către K e n t sub forma (B = 1):

$$\left(\frac{G_{aer}}{G_M}\right)_{abur} = \frac{28{,}9\ B}{5\ m_g} = 5{,}78\ m_g^{-1}\,,$$

pentru $G_{aer} = 3\ G_{abur}$ (jeturi de abur simple), se obține:

$$G_{abur} = 1{,}927\ m_g^{-1}\ G_M\,.$$

Cum, de regulă, debitul de abur se nominalizează pentru min. 10% din G_M, în final rezultă:

$$G_{abur\ min} = 0{,}1927\ m_g^{-1}\ G_M\,.$$

* În condiții de hazard, durata τ_e nu este afectată de acțiunea vîntului [10].

** Conturul respectiv nu poate fi eliptic, cum se remarcă, în treacăt, în lucrarea [9], deoarece direcția vîntului în spațiu poate fi oarecare, impunîndu-se condiția $w_v \to w_{v\,\max}$ (pentru $\alpha = 0$, fig. 8).

Căldura latentă masică a aburului, a cărui temperatură creşte de la circa 165°C pînă la circa 2 000°C, fiind* l_{abur}, evident, *căldura absorbită* de către abur în flacăra faclei va fi ($l_{abur}\,G_{abur}$) şi, ca urmare, energia radiantă a flăcării faclei se va diminua, de această dată fluxul energetic al faclei fiind:

$$Q_f = q_{tr\,M}\,G_M - l_{abur}\,G_{abur}\,.$$

Metoda grafoanalitică a lui Tan

Calculul termic.

Considerînd schema de calcul din figura 10 (facle fără vînt şi fără efect de jet, ceea ce constituie cazuri cu totul *particulare)*, Tan calculează *fluxul energetic superficial* al flăcării faclei, disponibil într-un punct dat P la suprafaţa solului, cu următoarea formulă corectabilă [22]:

$$q_d = \frac{\varepsilon_f\,Q_f}{4\pi R_f^2}\,, \qquad (60)$$

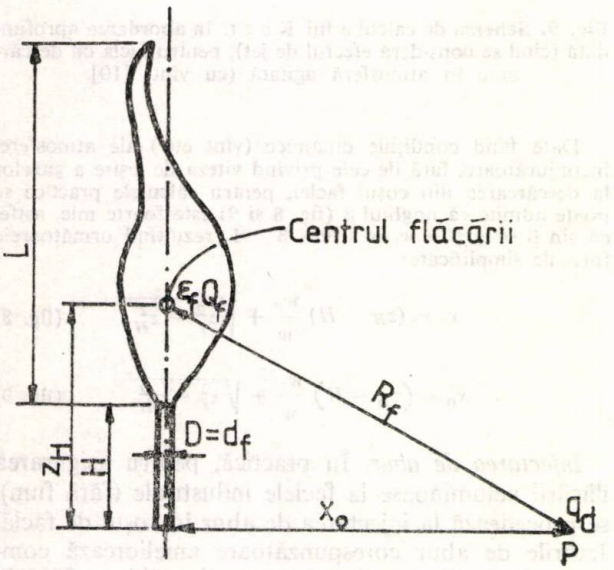


Fig. 10. Schema de calcul a lui Tan, corespunzătoare faclelor cu descărcare în atmosferă liniştită (fără vînt), care nu consideră efectul de jet [22].

în care emisivitatea flăcării ε_f este determinată cu formula aproximativă (10); R_f reprezintă distanţa radială (în FT., într-un spaţiu sferic) de la centrul flăcării, aflat la înălţimea z_H faţă de sol, pînă la punctul dat P, aflat la sol, la depărtarea x_0 de baza (axului) coşului de faclă; Q_f — puterea radiantă a flăcării faclei, respectiv fluxul energetic corespunzător, în BTU/HR., avînd următoarea expresie de calcul:

$$Q_f = 20\,000\;G_M, \qquad (61)$$

aici G_M introducîndu-se în LB./HR. (1 LB./HR. = = 0,454 kg/h); evident, formula (61) are la bază o căldură masică de transformare $q_{tr\,M}$ = 20 000 BTU/LB. = 11 100 kcal/kg = 46,476 MJ/kg.

Distanţa radială R_f, ridicată la pătrat, se calculează cu formula evidentă (fig. 10):

$$R_f^2 = x_0^2 + z_H^2\,,$$

pentru z_H evaluat cu (50) şi $L = 120\,D$ (după Kent [10] şi Gayden-Wolfhard [4]) rezultînd:

$$R_f^2 = x_0^2 + H\,(H + 120\,D). \qquad (62)$$

Substituind (10, 61 şi 62) în egalitatea de bază (60) şi avînd în vedere restricţiile ilustrate în figura 6 din lucrare [17], se obţine:

$$q_d = 76{,}394\,\frac{G_M\sqrt{M_g}}{x_0^2 + H(H + 120\,D)} \leqslant 1500\ \text{BTU/(HR.FT}^2\text{)}, \qquad (63)$$

pentru $x_0 = 0$ putîndu-se determina — direct — înălţimea H, în FT., a coşului de faclă care interesează.

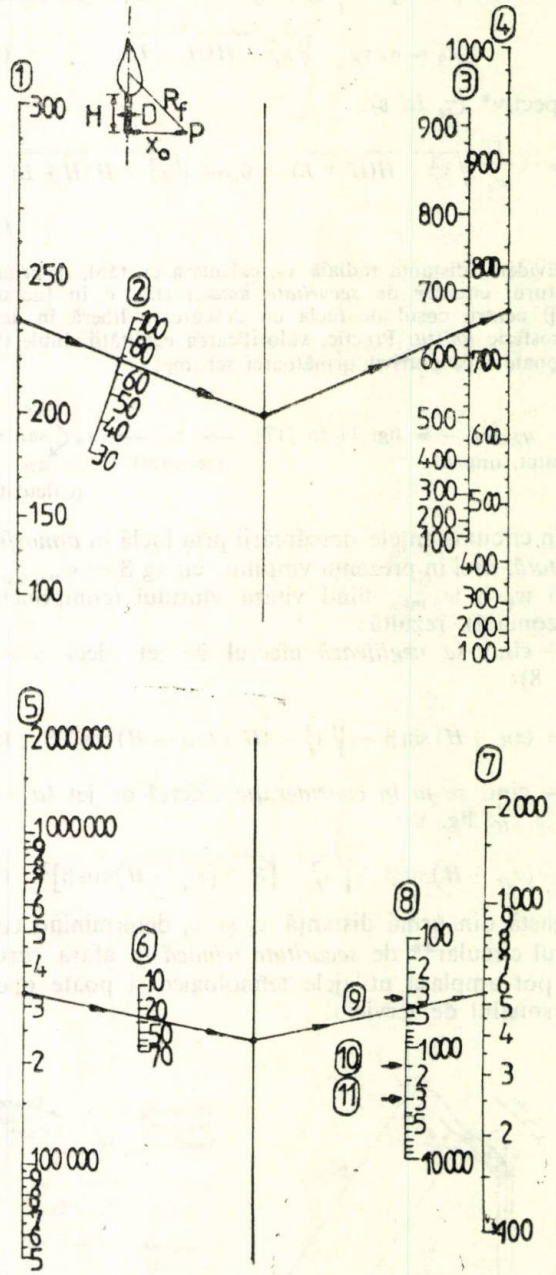


Fig. 11. Nomogramele lui Tan privind calculul termic al faclelor cu descărcare în atmosfera liniştită [22]:

1 — înălţimea H a coşului de faclă, în FT. (1 FT. = 0,305 m); *2* — simplexul dimensional H/D; *3* — distanţa x_0, măsurată de la baza (axului) coşului de faclă pînă în punctul dat P (aflat la sol), în FT.; *4, 7* — distanţa radială R_f, măsurată de la centrul flăcării pînă în acelaşi punct dat P, în FT.; *5* — debitul de descărcare la faclă, respectiv sarcina faclei, G_M, în LB./HR. (1 LB./HR. = = 0,454 kg/h); *6* — masa moleculară M_g; *8* — fluxul energetic superficial q_d, în punctul nominalizat P, în BTU/(HR.FT²) [1 BTU/(HR.FT²) = 2.7126 kcal/ /(m².h)=3,1547 W/m²]; 9, 10, 11 — fluxul energetic superficial corespunzător *radiaţiei solarei* maximum suportabil pentru *fiinţele umane* şi maximum permis pentru *echipamentul/utilajul tehnologic.*

Observaţie. Deasupra limitelor *10* şi *11* se impun protecţii corespunzătoare antitermice → antitermoiradiante.

* Pentru aburul de 90 psig = 6,2 bar, cu l_v = 2886 BTU/LB. = 1602 kcal/kg = 6,706 MJ/kg la 4100°R = 3640°F = 2005°C = 2278 K şi cu l_v = = 1190 BTU/LB. = 660,5 kcal/kg = 2,765 MJ/kg la 330°F = 165, 6°C, corespunde $l_{abur} = \Delta l_v$ = 1696 BTU/LB. = 941,5 kcal/kg = 3,941 MJ/kg.

De altfel, expresia analitică hibridă (63) a fundamentat nomogramele redate în figura 11, care permit determinarea rapidă (însă *aproximativă)* a mărimilor R_f (fig. 11, a) şi, respectiv, q_d (fig. 11, b), în punctul dat P (fig. 10).

Calculul tehnologic

Diametrul capului de ardere al coşului faclei. Cerinţele care se impun coşului de faclă şi mai ales capului de ardere al coşurilor de faclă sînt cel puţin următoarele [22]: — să asigure o flacără stabilă, capabilă să ardă vaporii de hidrocarburi evacuaţi în circumstanţe de avarie operaţională majoră; — vaporii respectivi să fie cît mai lipsiţi de picături de lichid, la intrarea în coşul de faclă; — să necesite o injectare de abur minimă; — să nu prezinte un pericol pentru personalul de operare tehnologică şi pentru utilajul tehnologic; — să se poată purja cu gaz inert, pentru preîntîmpinarea fenomenului nedorit de întoarcere a flăcării.

Experimental, s-a stabilit că stingerea prin „suflare" a flăcării la faclă nu survine, dacă viteza de evacuare/descărcare a vaporilor de hidrocarburi este de ordinul a 20 . . . 30 % din viteza sunetului în vaporii vehiculaţi prin coşul de faclă [4, 24]. Printr-un calcul clasic, la o asemenea viteză, se ajunge la un diametru de tubulatură extrem de mic, de numai 0,152 in = = 3,86 mm, care nu se poate lua în consideraţie în cazul capului de ardere al coşurilor de faclă [22].

În absenţa unor date practice concludente privind aşa-numita „viteză de suflare" corespunzătoare coşurilor de faclă, T a n acceptă — după K e n t, figura 7 în lucrarea [17] — o viteză de ieşire (evacuare) la faclă $w = w_v = 0{,}2\ w_s$. În asemenea alternativă, debitul masic al vaporilor (indice v) de hidrocarburi la faclă, respectiv sarcina faclei G_M, în LB./HR., are expresia (w_v se introduce în FT./SEC.):

$$G_M = 3600\ \rho_v\, w_v\, A_f\,,$$

în care:

ρ_v, în LB./FT^3 (1 LB./FT^3. = 16,02 kg/m^3),

se calculează cu formula:

$$\rho_v = \frac{M_v\, p_{va}}{10{,}73\ T_v}\,,$$

w_v, în FT./SEC., se calculează cu formula:

$$w_v = 0{,}2\ w_S = \frac{1}{5}\sqrt{\frac{\gamma_v\, g R T_v}{G_v}}\,;$$

A_f, în FT^2; p_{va} — presiunea absolută a vaporilor de hidrocarburi descărcaţi la faclă (14,7 psia = 0,1013 MN/m^2 = 1,013 bar); T_v, în °R → °Ra [T_v, în K = (5/9)°Ra; t_v, în °C = (5/9)°Ra − 273,15]; $\gamma_v \approx 1{,}2$ — simplexul căldurilor masice, corespunzător vaporilor de hidrocarburi evacuaţi prin faclă; g → [32,17 (LB.MASS)·FT./(LB.FORCE)·SEC.^{2} → 9,81 m/s^2]; R → [1546 (FT.—LB.FORCE)/(°R)·(MOL)]; $d_f = D$ → (fig. 10), în FT.

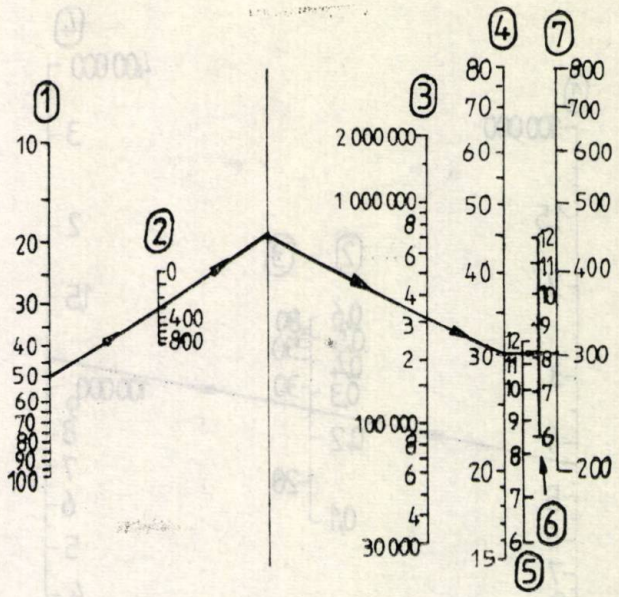


Fig. 12. Nomograma lui T a n privind determinarea diametrelor $d_f = D$ al capului de ardere al coşului faclei şi D_{vf} al vaselor de faclă [22]:

1 — masa (greutatea) moleculară M_v; *2* — temperatura T_v, în °F [T_v, în K = (5/9)°F + 255,37; t_v, în °C = (5/9) (°F − 32)]; *3* — debitul masic la faclă G_M, în LB./HR. (1 LB./HR. = 0,454 kg/h); *4* — diametrul coşului de faclă $d_f = D$, în in (1 in = 25,4 mm); *5* — diametrul D_{vf} al vasului de faclă cu flux tehnologic simplu, în FT. (1 FT. = 0,305 m); *6* — diametrul D'_{vf} al vasului de faclă cu flux tehnologic divizat, în FT.; *7* — lungimea flăcării L, în FT.

Cu considerarea valorilor menţionate, se obţine [22]:

$$d_f^2 = D^2 = \frac{G_M}{1370}\sqrt{\frac{T_v}{M_v}}\,, \qquad (64)$$

$d_f = D$ rezultînd în in. Această ultimă formulă a stat la baza construirii nomogramei redate în figura 12, care este valabilă şi, deci, aplicabilă numai în cazul faclelor fără fum.

Pentru faclele cu fum, valorile $d_f = D$, obţinute cu (64) sau rezultate din nomograma precedentă (fig. 12), se vor multiplica cu factorul numeric 0,85. În plus, dacă γ_v diferă semnificativ de valoarea sa considerată, egală cu 1,2, atunci valorile $d_f = D$, calculate cu (64) sau citite direct în nomograma din figura 12, se vor multiplica — atît pentru faclele fără fum, cît şi pentru cele cu fum — cu factorul corectiv $[1{,}05\ \gamma_v^{-0{,}25}]$.

De reţinut că, în general, diametrul $d_f = D$ nu se adoptă mai mic decît diametrul colectorului de faclă cu care coşul respectiv este conjugat.

Diametrul vaselor de faclă. În sistemul faclelor industriale, vasele (recipientele) cilindrice în discuţie sînt folosite pentru preîntîmpinarea riscurilor asociate cu arderea picăturilor şi dopurilor de lichid scăpate înspre coşurile de faclă. Prin urmare, cu un diametru suficient de mare, vasele (recipientele) respective au, de fapt, funcţiile unor separatoare mecanice lichid-vapori.

În vederea determinării diametrului D_{vf} al vaselor (recipientelor) de faclă orizontale, T a n a luat în

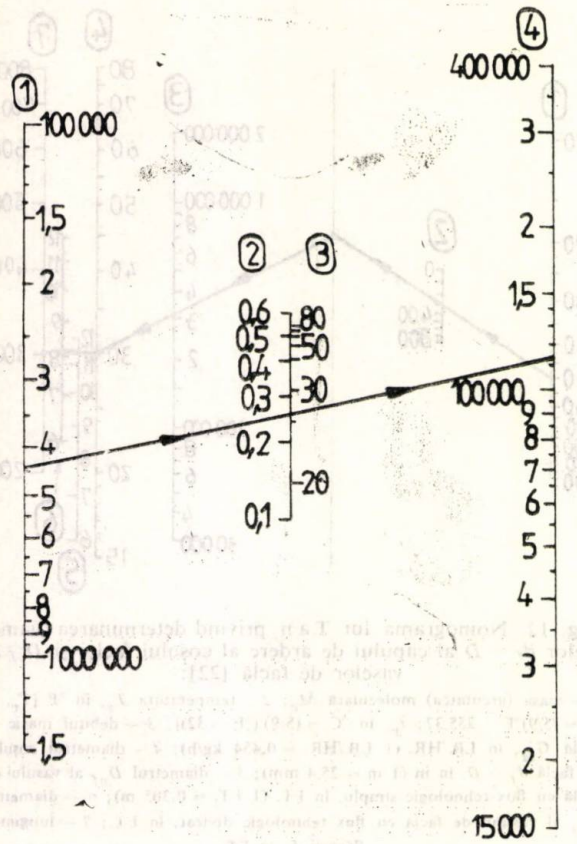


Fig. 13. Nomograma lui T a n privind determinarea consumului de abur corespunzător faclelor fără fum (cu flacără neluminoasă) [22]:

1 — sarcina la faclă $G_{HC} = G_v$, în LB./HR. (1 LB./HR. = 0,454 kg/h); *2* — ratia masică (abur/HC); *3* — masa (greutatea) moleculară a vaporilor/gazelor de hidrocarburi care se descarcă prin faclă $M_{HC} = M_v$; *4* — consumul (debitul) de abur la faclă G_{abur}, în LB./HR.

considerație următoarea formulă practică (bazată pe regimul cu particule de lichid de 400 μm → 0,4 mm):

$$G_{Mvf} = 1500 \sqrt{(\rho_l - \rho_v)\,\rho_v},$$

în care:

$G_{Mvf} = G_M/A_{vf}$, în LB./HR., pentru fiecare FT². de arie $A_{vf} = \pi D_{vf}^2/4$ (1 LB./HR. = 0,454 kg/h; 1 FT². = 0,0920 m²); ρ_v, în LB./FT.³ (1 LB./FT.³ = 16,02 kg/m³); ρ_l, în LB./FT.³

Prin urmare:

$$G_M = 1500 A_{vf} \sqrt{(\rho_l - \rho_v)\,\rho_v},$$

respectiv:

$$G_M = 360\ D_{vf}^2 \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_v)\,M_v\,p_{va}}{T_v}}.$$

Admițînd $\rho_l = 40$ LB./FT.³ = 640,8 kg/m³ și o presiune absolută în vasul de faclă $p_{va} = 19$ psia = = 0,13091 MN/m² = 1,3091 bar (abs.), dacă se neglijează $\rho_v = \rho_g$ față de ρl, adică se acceptă $(\rho_l - \rho_v) \rightarrow \rho_l$, atunci rezultă ($D_{vf}$ în FT.):

$$D_{vf}^2 \approx \frac{G_M}{9900} \sqrt{\frac{T_v}{M_v}}. \qquad (65)$$

Dependența (65), aplicabilă numai pentru vasele (recipientele) de faclă *orizontale* cu flux tehnologic *simplu*, *goale* (fără lichid), este transpusă în nomograma din figura 12. Evident, în practică, diametrul D_{vf}, astfel obținut, se va *majora* corelat cu volumul de lichid avut în vedere.

Pentru vasele (recipientele) de faclă *orizontale* cu flux tehnologic *divizat* (în două direcții antagoniste), la care linia tehnologică de vapori/gaze se racordează în zona mijlocie a mantalei cilindrice, ieșirea spre coșul faclei asigurîndu-se pe la extremitățile aceleiași mantale, diametrul D_{vf} obținut cu (65) se *multiplică* prin factorul numeric $\sqrt{0,5} \approx 0,7$, deci:

$$D'_{vf} = 0,7\ D_{vf} = 0,7 \left(\frac{G_M}{9\,900} \sqrt{\frac{T_v}{M_v}} \right)^{1/2}, \qquad (66)$$

diminuarea corespunzătoare a diametrului tehnologic fiind de 30 %. Dependența (66) este transpusă, de asemenea, în nomograma din figura 12.

Pentru vasele (recipientele) de faclă *verticale*, diametrul tehnologic corespunzător D''_{vf} se determină cu formula [22]:

$$D''_{vf} = 1,4\ D_{vf} = 1,4 \left(\frac{G_M}{9\,900} \sqrt{\frac{T_v}{M_v}} \right)^{1/2}. \qquad (67)$$

ceea ce înseamnă că vasele (recipientele) în discuție au un diametru tehnologic cu 40 % mai mare decît cele orizontale cu flux simplu și cu mult mai mare decît cele orizontale cu flux divizat.

În mod deosebit trebuie reținut faptul că formula (65) privește regimul tehnologic cu particule de lichid de 400 μm → 0,4 mm, fiind riguros valabilă ca atare. În condițiile unor particule cu diametrul $D_p \neq 400$ μm, diametrul respectiv depinzînd de viteza vehiculării vaporilor/gazelor de faclă și resimțindu-se, deci, prin diametrul D_{vf}, rezultă (D_p în μm):

$$D_p = 400 \left(\frac{D_{vf}}{D_0} \right)^4,$$

unde D_{vf} este cel obținut cu formulele (65)–(67) sau din nomograma redată în figura 12, iar D_0 este un diametru diferit de D_{vf}, ales pe alte considerente pentru vasul (recipientul) de faclă.

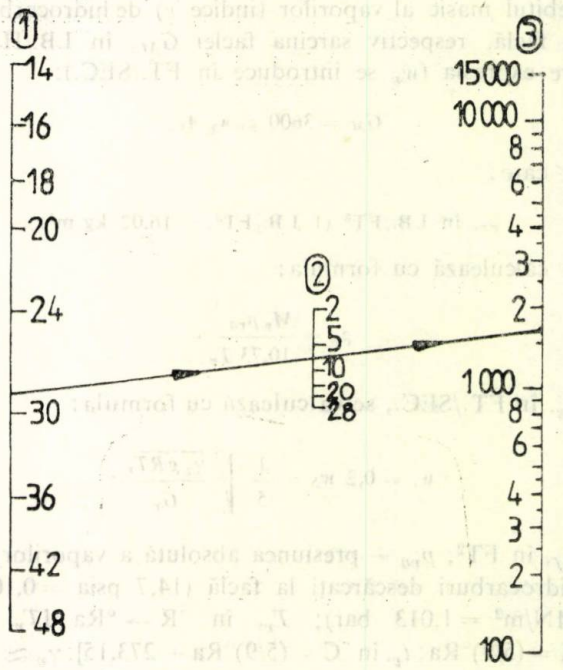


Fig. 14. Nomograma lui T a n privind determinarea consumului de gaze (inerte sau combustibile) la purjarea coșurilor de faclă [22]:

1 — diametrul coșului de faclă D, în in (1 in = 25,4 mm); *2* — masa (greutatea) moleculară a gazelor de purjare M_{GP}; *3* — consumul (debitul de gaze la purjare G_{GP}, în FT³./HR. $\left(1\ \text{FT}^3\text{./HR.} = 0,0283\ \frac{m_N^3}{h}\right)$.

Tabelul 3

CALCULUL TERMOTEHNOLOGIC AL FACLELOR INDUSTRIALE
TABEL COMPARATIV

Nr. crt.	Mărimea	Metoda de calcul		
		Leichsenring [12]	Kent [9, 10]	Tan [22, 23]
1	2	3	4	5
		Mărimile fizice		
1	w	$w_f = \frac{6{,}4\, w_g\, D}{Z} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_a}}$	$w_{max} = 0{,}5\, w_s$	$w_{ef} = 0{,}2\ w_s = \frac{1}{5} \sqrt{\frac{\gamma_v\, g R T_v}{G_v}}$
2	Q_f	$Q_f = G_V\ q_{tr}$	$Q_f^* = G_M\ q_{tr}' \frac{379}{m}$	$Q_f^* = 20\,000\ G_M$
3	q_f	$q_f = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi R_f^2} = \frac{\varepsilon Q_f}{4\pi R_f^{3/2}}$	$q_f = \varepsilon_f q_0 = \frac{\varepsilon_f Q_f}{4\pi R_f^2}$	—
4	q_0	$q_0 = c_0 \left[\left(\frac{T_0}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_a}{100}\right)^4\right] + 1{,}163\,(5{,}3 + 3{,}6\, w_v)\,(T_0 - T_a)$; w_v, în m/s; T_0 și T_a, în K	$q_0 = 5{,}67 \left(\frac{T_f}{100}\right)^4 = \frac{Q_f}{4\pi R_f^2}$	—
5	q_d	—	$q_d = \frac{\varepsilon_t Q_f}{4\pi x_f^2}$	$q_d^* = 76{,}394\ \frac{G_M \sqrt{M_g}}{x_0^2 + H(H + 120\, D)}$
6	ε	$\varepsilon = \varepsilon_f R_f^{-1/2}$, în $m^{-1/2}$	—	—
7	ε_f	$\varepsilon_f = \varepsilon \sqrt{R_f}$	$\varepsilon_f^* = 0{,}20 \sqrt{\frac{q_{tr}}{900}}$	$\varepsilon_f^* = 0{,}048 \sqrt{M_g}$
8	ε_t	—	$\varepsilon_t = (1 - f_a)\, \varepsilon_f$	—
9	ε_{fn}	—	$\varepsilon_{fn} = \varepsilon_c + \varepsilon_a - \Delta\, \varepsilon$	—
10	ε_{tn}	—	$\varepsilon_{tn} = (1 - f_a)\, \varepsilon_{fn}$	—
11	ε_{fl}	—	$\varepsilon_{fl} = \varepsilon_{fn}\,(1 - f_f) + \varepsilon_f f_f$	—
12	ε_{tl}	—	$\varepsilon_{tl} = (1 - f_a)\,[\varepsilon_{fn}\,(1 - f_f) + \varepsilon_f f_f]$	—
13	G_{abur}	—	$G_{abur}^* = 1{,}927\, m_g^{-1}\, G_M$	$G_{abur} = 0{,}3\ G_{HC}$
14	G_{aer}	—	$G_{aer} = 3\ G_{abur}$	—
15	G_{GP}	—	—	$G_{GP}^* = b M_{GP}^{-0{,}565}\, D^3$ ($b = 0{,}214$)
		Mărimile constructiv-geometrice		
16	R_f	$R_f = [(H + Z\cos\beta - h)^2 + (l_0 \pm \sqrt{Z^2 \sin^2\beta})^2]^{1/2}$	$R_f = \frac{Q_f^{0{,}5}}{4\,361}$ (Q_f, în W)	$R_f = \sqrt{x_0^2 + H(H + 120\, D)}$
17	L	$L = 0{,}9\, D(1 + G_{aV}) \sqrt{\frac{M_a T_f}{M_g T_g}}\, Fr^{0{,}2}$	$L = 2{,}55\ m_g\, D_a$	$L = 120\ D$
18	β	$\beta = \text{arc tg}\ \frac{\rho_a w_{vf}^2}{\rho_f w_f^2}$	$\beta = \text{arc tg}\ \frac{w_{v\,max}}{w}$	—

Tabelul 3 (continuare)

1	2	3	4	5
19	a	–	$a = 12{,}57\ D$	–
20	H	–	$H = \frac{1}{2}\left[\left(L^2 + \frac{\varepsilon_f Q_f}{\pi q_{f\,\max}}\right)^{1/2} - L\right]$	–
21	Z	$Z = 0{,}5\ L$	–	–
22	z_H	–	$z_H = \sqrt{H(H+L)}$	–
23	z'_H	–	$z'_H = \sqrt{(H+a)\,[(H+a)+L]}$	–
24	x_0	–	$x = \sqrt{x_f^2 - H(H+L)}$ (fără vînt, indiferent de a)	–
25	x_0	–	$x_0 = (z_H - H)\sin\beta + \sqrt{x_f^2 - [H + (z_H - H)\cos\beta]^2}$ (cu vînt şi $a = 0$)	–
26	x'_0	–	$x'_0 = (z'_H - H)\sin\beta + \sqrt{x_f^2 - [H + (z'_H - H)\cos\beta]^2}$ (cu vînt şi $a \neq 0$)	–
27	$d_f = D = D_a$	–	$D_a = 1{,}128\,G_M \left(\frac{1 + \frac{1}{0{,}0167\,m_g}}{w_a\,\rho_{ag}}\right)^{1/2}$	$d_f^{2*} = D^2 = \frac{G_M}{1370}\sqrt{\frac{T_v}{M_v}}$
28	D_{vf}	–	–	$D_{vf}^{2*} \approx \frac{G_M}{9900}\sqrt{\frac{T_e}{M_v}}$
29	D'_{vf}	–	–	$D'_{vf} = 0{,}7\ D_{vf}$
30	D''_{vf}	–	–	$D''_{vf} = 1{,}4\ D_{vf}$
31	L_{vf}	–	–	$L_{vf} = (2 \ldots 3) D_{vf}$

Practic, în mod obişnuit se ia [22]:

$$D_{vf} = \left(\frac{1}{2} \ldots \frac{1}{3}\right) L_{vf} \text{ şi } D_{vf} = (3{,}0 \ldots 4{,}5)\ D.$$

Injectarea de abur. Faclele fără fum, cu flacără neluminoasă, au la bază principiul intensificării arderii prin injectare de abur în flacără, ceea ce generează o vie turbulenţă în gazele/vaporii de reacţie (care se descarcă prin faclă) şi, în plus, facilitează inspiraţia de aer. Se diminuează, astfel, formarea de funingine → fum, formarea respectivă fiind redusă de către reacţia dintre vaporii de apă şi cei de hidrocarburi ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$), promovată prin adiţia de abur [2, 22].

Pentru o raţie masică (abur/bioxid de carbon) → → circa 0,7, debitul de abur G_{abur}, în LB./HR.(1 LB./HR. = 0,454 kg/h), care se injectează la faclă, se poate calcula cu următoarea formulă [22]:

$$G_{abur} = G_{HC}\left(0{,}68 - \frac{10{,}8}{M_{HC}}\right), \qquad (68)$$

în care $G_{HC} = G_M$, în LB./HR. Aceeaşi mărime G_{abur} se poate obţine şi din nomograma redată în figura 13, construită pe baza formulei (68).

Considerînd $M_{HC} = M_v = 28$, din (68) rezultă: $G_{abur}/G_{HC} = 0{,}3/1{,}0 = 0{,}3$, respectiv: $G_{abur} = 0{,}3\ G_{HC}$, ceea ce înseamnă un consum de abur la faclă de 0,3 LB./HR. = = 0,136 kg/h pentru fiecare 1 LB./HR. = 0,454 kg/h de vapori/gaze de hidrocarburi, adică 1 kg/h de abur pentru fiecare 3,3 kg/h de vapori/gaze de hidrocarburi care se dau la faclă.

Purjarea cu gaze. Pentru evitarea întoarcerii flăcării prin coşul de faclă, în mod uzual, se procedează la suflarea (purjarea) faclei cu gaze combustibile sau inerte (indice GP), asigurîndu-se, astfel, un permanent debit pozitiv de gaze la faclă. Debitul gazelor — inerte sau combustibile — de purjare G_{GP}, în

$FT^3./HR. \rightarrow$ cu ft./hr. $\rightarrow$ CFH (1 $FT^3./HR. = 0{,}0283$ m_N^3/h), se poate calcula cu următoarea formulă [22]:

$$G_{GP} = b M_{GP}^{-0,565} D^3, \qquad (69)$$

în care: $b = 0{,}214$ este o constantă derivată din prelucrarea rezultatelor experimentale [18]; $D \rightarrow$ în in (1 in = 25,4 mm). Formula (69) s-a folosit pentru construirea nomogramei redate în figura 14, care permite determinarea rapidă, *aproximativă*, a consumului de gaze la purjarea faclelor.

Calculul simplificat. Valorificînd metodele de calcul şi ecuaţiile atribuite lui Lapple [11] şi Perry [18], în lucrarea sa [23], Tan a elaborat o metodă grafoanalitică şi a construit un *ansamblu de nomograme* proprii, care permit calculul *simplificat* (folosind unităţile de măsură ale sistemului britanic şi nord-american) şi foarte productiv al sistemelor de facle industriale şi, de asemenea, al liniilor tehnologice de vapori/gaze în general — cu referiri concrete la supapele de siguranţă/securitate, colectorul de faclă, conductele tehnologice racordate la faclă, liniile de abur şi de gaze pentru purjarea coşului de faclă etc. Ansamblul nomogramelor respective se regăseşte, ca atare, şi în cartea lui Evans [2].

★

Compararea sintetică a metodelor de calcul valorificate în lucrarea prezentă se face în tabelul 3.

Bibliografie

1. DOBRINESCU, D., „Procese de transfer termic şi utilaje specifice". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
2. EVANS, F. L., Jr. „Equipment design handbook for refineries and chemical plant". 2, Houston-Texas, Gulf Publishing Co., 1974.
3. FORSTALL, W. şi GAYLORD, E. W., „Momentum and mass transfer in a submerged water jet." Journal of Applied Mechanics — American Society of Mechanical Engineers (ASME), Anual Meeting, 1954.
4. GAYDON, A. G. şi WOLFHARD, H. G., „Flames." London, Chapman and Hall. 1953.
5. GÜNTHER, R., „Grundlagen der Feurungstechnik, dargestellt am Beispiel der Gasverbrennung". Vorträge des Gaskursus, TH Karlsruhe, 1964.
6. HAJEK, J. D. şi LUDWIG, E. E., Petro/Chem. Engr., iun.-iul. 1960.
7. HOTTEL, H. C., „Burning in laminar and turbulent fuel jets-fourth symposium (international) on combustion". Massachusetts Institute of Technology, 1952.
8. HUSA, H. W., Petroleum Refiner, **43**, nr. 5, 1964, p. 179.
9. KENT, G. R., Hydroc. Processing, **43**, nr. 8, 1964, p. 121.
10. KENT, G. R., Hydroc. Processing, **47**, nr. 6, 1968, p. 119.
11. LAPPLE, C. E., Trans. AIChE, **39**, 1943, p. 385.
12. LEICHSENRING, S., Chem. Techn., **22**, nr. 11, 1970, p. 674.
13. Mc ADAMS, W. H., „Heat transmission". New York, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1954.
14. MEIER ZU KÖCKER, ş.a., Gaswärme, **13**, 1961, p. 451.
15. MILLER, P. D., Jr. ş.a., Petroleum Refiner, **37**, nr. 5, 1958, p. 148.
16. PAVEL, A., „Protecţia antiexplozivă a utilajului tehnologic." Cap. 13, Instalaţiile de faclă. Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1986.
17. PAVEL, A. şi DASCĂLU, C., Mine, Petrol şi Gaze, **37**, nr. 12, 1986, p. 579
18. PERRY, J. H., „Chemical engineers' handbook". Mc. Graw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950.
19. REED, R. D., „Furnace operations". Sec. ed. Gulf Publishing Co., Houston-Texas, f.a.
20. REINDERS, H., „Warmeaustausch durch Strahlung — Einführung in die technische Anwendung." VDI-Verlag, Düsseldorf, 1961.
21. RICOU, S. P. şi SPALDING, D. B., J. Fluid Mechan., nr. 6, 1961, p. 21.
22. TAN, S. H., Hydroc. Processing, **46**, nr. 1, 1967, p. 172.
23. TAN, S. H., Hydroc. Processing, **46**, nr. 10, 1967, p. 149.
24. WOHL, K. ş.a., Third symposium on combustion, and flame and explosion phenomena. The Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949.
25. ZABETAKIS, M. G. şi BURGESS, D. S., Bureau of Mines Raport of Investigation 5707, U.S. Department of the Interior, Washington D.C., 1961.
26. * * * „Zur ausbreitung inhomogener turbulenter Freistrahlen und freibrennender Diffusionsflammen." Mitteilungen des Institute für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie, TH Karlsruhe, 1964.
27. SCHWANECKE, R., Wasser, Luft Betr., nr. **12**, 1968, p. 221.

Intrat în redacţie: 1.X.1986

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI ADEZIV PE BAZĂ DE DISPERSII APOASE DE COPOLIMERI VINILACRILICI

Brevet R.S.R. nr. 88668

Copolimerii vinilacrilici obţinuţi conform invenţiei sînt utilizaţi în industria de papetărie la confecţionarea caietelor prin broşare fără coasere.

Prin procedeul descris, se amestecă acetat de vinil, acrilat de butil şi acid acrilic în raport în gr. de 100:8:1, se tratează amestecul obţinut cu o soluţie încălzită la 70°C constituită din 1—4% nonilfenoletoxilat şi 1—5% alcool polivinilic, cu grad de polimerizare de 1000—1200 şi grad de hidroliză 88—90%, după care se efectuează copolimerizarea în mod în sine cunoscut.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea unor adezivi cu proprietăţi superioare pentru industria papetăriei;

— permite obţinerea unor adezivi aplicabili atît manual, cît şi cu maşina automată.

Dosar nr. 114006
Data înregistrării: 20.03.84
Data publicării: 31.03.86
Int.Cl[3]: CO9J3/14

Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice—Mediaş.
Titular: Întreprinderea Chimică, Rîşnov, judeţul Braşov.

PROCEDEU DE RECUPERARE A DEŞEURILOR DE SPUME POLIURETANICE

Brevet R.S.R. nr. 89671

Procedeul de recuperare a deşeurilor de spume poliuretanice, conform invenţiei, are loc prin scindarea chimică a acestora cu un alchilenoxid ales dintre etilenoxid, propilenoxid, butilenoxid, stirenoxid, fenilglicidileter, la temperatura de 100—200°C. Pentru obţinerea de spume poliuretanice cu calităţi comparabile cu cele obţinute din materii prime uzuale, alcoxilarea se efectuează în prezenţa unui catalizator de tipul unor amine terţiare puţin inhibate, steric, alese dintre trimetilamină, dimetiletilamină, dimetilbutilamină, dimetilaminetanol, tetrametiletilendiamină, N-metilmorfolină, în proporţie de 1—10%, raportul deşeu: alchilfenoxid fiind de 2:100. Se obţin polioli de scindare care adiţionează în polieteri sau poliesteri uzuali, în proporţie de 5—50%.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— este simplu şi uşor de condus în orice reactor uzual de alcoxilări;

— necesită temperaturi joase de scindare (120—140°C);

— timpii de reacţie sînt mult mai reduşi decît în absenţa catalizatorului (cu 50—70%);

— urmele de amine rămase în produs, nu deranjează în procesul de spumare, catalizatorii de spumare fiind tot amine terţiare;

— cantitatea de deşeu înglobată în produsul poliolic de scindare rezultat este ridicată (70—80%);

— catalizatorii aminici utilizaţi sînt uşor accesibili.

Dosar nr. 114848
Data înregistrării: 13.06.84
Data publicării: 30.06.86
Int.Cl[4]: CO8J11/4

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice — Centrul de Cercetări Materiale Plastice, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Rm. Vîlcea

scurte comunicări

IULIANA POPOVICI, ELIZA GAFIȚANU, IOANA MATEI, MARIANA VOITCU, ADRIANA MIHĂESCU ȘI MARICEL TAȘCĂ

Caracterizarea fizico-chimică a gelului de fosfat de aluminiu.

Tratamentul modern al unor afecțiuni digestive ca hiperaciditate, ulcer gastric și gastro-duodenal, pe lîngă măsurile igieno-dietetice, recomandă o medicație simptomatică, bazată, în special, pe medicamente cu rol în reducere a aciditățiii gastrice.

Pentru realizarea unui medicament antiacid sub formă de suspensie, se utilizează gelul de fosfat de aluminiu, cu o serie de avantaje față de alte preparate neutralizante, utilizate în tratamentul acestor afecțiuni [1—4].

În lucrări anterioare [5, 6], s-au comunicat rezultatele cercetărilor privind obținerea fosfatului de aluminiu sub formă de gel. Dintre procedeele studiate, s-a ales metoda care are la bază reacția între sulfatul de aluminiu și fosfatul de sodiu, stabilindu-se totodată condițiile optime de lucru.

Controlul gelului de fosfat de aluminiu a urmărit alcalinitatea, capacitatea de neutralizare, prezența clorurilor, sulfaților, fosfaților solubili, metalelor grele, prezența unor ioni liberi în faza apoasă a gelului, fixîndu-se limitele de admisibilitate.

Gelul de fosfat de aluminiu, obținut în condiții experimentale a fost caracterizat reologic prin RMN în impulsuri, în scopul evidențierii structurii gelice. S-a urmărit, în continuare, caracterizarea fizico-chimică a gelului de fosfat de aluminiu prin analiză conductometrică, difracție de raze X și tehnici de microscopie electronică.

Probele supuse analizei au fost:
— proba *1:* gel de fosfat de aluminiu imediat după preparare;
— proba *2:* gel de fosfat de aluminiu după o spălare cu apă distilată;
— proba *3:* gel de fosfat de aluminiu după 3 spălări cu apă distilată;
— proba *4:* gel de fosfat de aluminiu după 5 spălări cu apă distilată (care asigură puritatea impusă de norma de calitate).

Analiza prin difracție de raze X efectuată la un difractometru tip TUR—M-62, evidențiază că gelul de fosfat de aluminiu (proba *4)* are structură total amorfă, fapt confirmat de datele din literatura de specialitate [4]. Pentru *tehnicile de microscopie electronică*, s-a utilizat un microscop electronic prin transmisie, tip TESLA B.S.—540.

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. farm. ELIZA GAFIȚANU, dr. farm. IOANA MATEI și farm. MARIANA VOITCU, Institutul de Medicină și Farmacie — Iași, Facultatea de Farmacie.
Ing. chim. ADRIANA MIHĂESCU și fiz. MARICEL TAȘCĂ, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvinești, Laboratorul nr. 3, Iași.

Probele de gel de fosfat de aluminiu au fost omogenizate în apă, utilizînd un agitator magnetic, timp de 30 min și depuse pe o grilă de 200 mesch, prevăzută în prealabil cu o peliculă suport de colodiu 1% în acetat de amil. Grilele astfel pregătite au fost menținute timp de 1 h într-o etuvă de vid, la temperatura de 28±5°C și presiunea de 25 torr, în vederea eliminării apei, după care au fost vizualizate la microscopul electronic. Imaginile particulelor au fost obținute pe plăci fotografice tip EU_2. Dimensiunea particulelor s-a măsurat prin mărirea acestora de 140 000 x, utilizînd un spectroproiector tip Carl-Zeiss.

Fig. 1. Imaginea electronomicroscopică a gelului de fosfat de aluminiu după preparare. 7000×

Particulele de fosfat de aluminiu, analizate imediat după preparare (proba 1) au formă rectangulară neregulată (fig. 1) cu dimensiunea geometrică în domeniul (0,2—2) μm. Ponderea cea mai mare o au particulele de dimensiunea (0,8—1) μm, ce reprezintă 27,36% (fig. 2). Particulele realizează o imagine care se explică prin reținerea apei de către ionii existenței în interstițiile gelului de fosfat de aluminiu. De asemenea, particulele prezintă tendința de aglomerare. După o primă spălare a gelului de fosfat de aluminiu cu apă distilată (prova 2), particulele capătă o formă nodulară (rotunde neregulate) cu dimensiunea în domeniul (0,05—0,30) μm (fig. 3). Predomină particulele a căror dimensiune este de 0,1 μm și anume, 36% (fig. 4).

Fenomenul de aglomerare a particulelor se prezintă într-o formă atenuată. Scăderea dimensiunii particulelor se datorează pierderii de ioni din interstițiile gelului de fosfat de aluminiu, care determină scăderea tendinței de hidratare și de aglomerare a particulelor.

În cazul aplicării a 3 spălări cu apă distilată a gelului de fosfat de aluminiu, se constată că particulele își păstrează forma nodulară și dimensiunea geometrică, în domeniul (0,05—0,25) μm (fig. 5), însă particulele cu mărimea de 0,1 μm reprezintă un procent mai mare

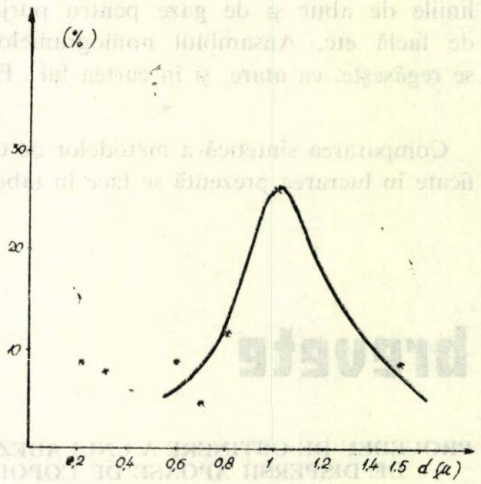


Fig. 2. Curba Gauss de distribuție după dimensiuni a particulelor de fosfat de aluminiu, după preparare.

(50%) (fig. 6) și cu formațiuni aglomerate.

După 5 spălări cu apă distilată (care asigură limitele de admisibilitate pentru impurități), se constată că particulele își păstrează forma nodulară, dar dimensiunea lor crește ușor, fiind cuprinsă în domeniul (0,1—0,4) μm (fig. 7). În acest caz, ponderea cea mai mare o au particulele de 0,15 μm (41%) (fig. 8) reprezentînd o stabilizare în formă și dimensiune a particulei de fosfat de aluminiu amorf-structura gelică fiind varietatea de fosfat de aluminiu care prezintă proprietăți antiacide [3, 4].

Curbele Gauss (fig. 2, 4, 6, 8) reflectă că gelul de fosfat de aluminiu este constituit dintr-un ansamblu unitar de particule.

În tabelul 1, se prezintă dimensiunea și ponderea particulelor de fosfat de alu-

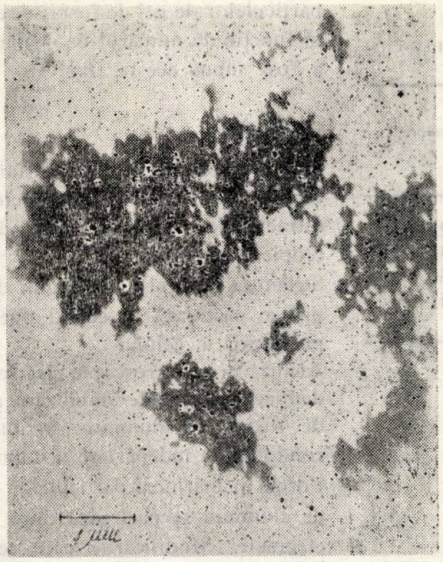


Fig. 3. Imaginea electronomicroscopică a gelului de fosfat de aluminiu după spălare cu apă distilată. 7000 ×

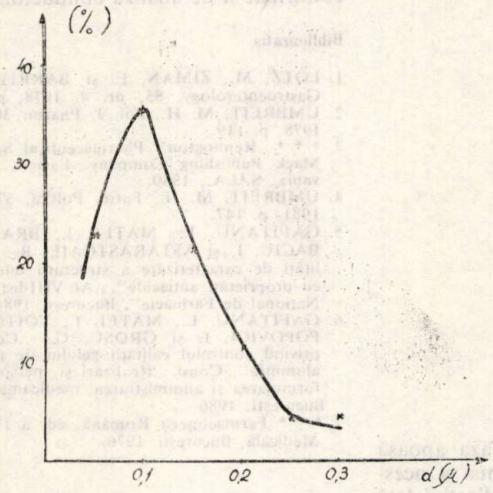


Fig. 4. Curba Gauss de distribuție după dimensiuni a particulelor de fosfat de aluminiu după o spălare cu apă distilată.

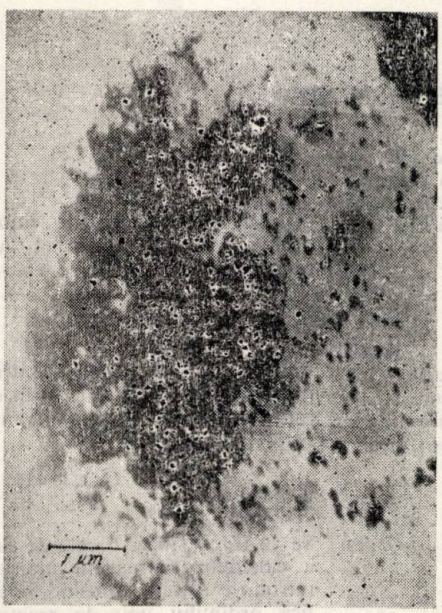


Fig. 5. Imaginea electronomicroscopică a gelului de fosfat de aluminiu după 3 spălări cu apă distilată. 7000 ×.

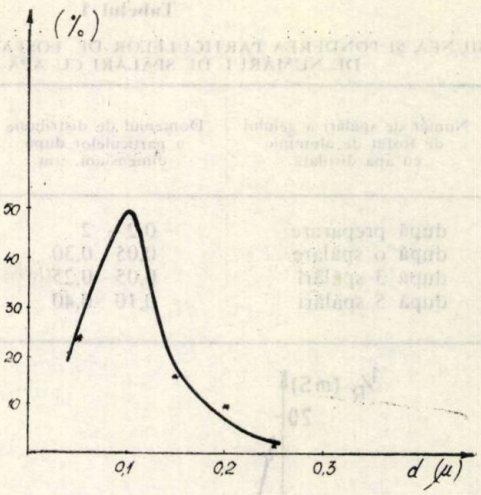


Fig. 6. Curba Gauss de distribuție după dimensiuni a particulelor de fosfat de aluminiu după 3 spălări cu apă distilată.

Fig. 7. Imaginea electronomicroscopică a gelului de fosfat de aluminiu după 5 spălări cu apă distilată. 7000 ×.

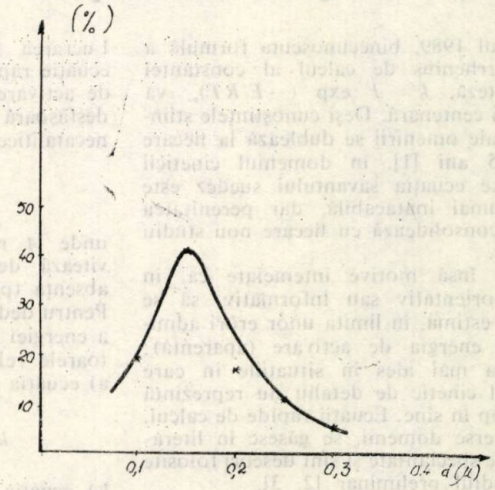


Fig. 8. Curba Gauss de distribuție după dimensiuni a particulelor de fosfat de aluminiu după 5 spălări cu apă distilată.

Tabelul 1

DIMENSIUNEA ŞI PONDEREA PARTICULELOR DE FOSFAT DE ALUMINIU ÎN FUNCŢIE DE NUMĂRUL DE SPĂLĂRI CU APĂ DISTILATĂ

Nr. probei	Număr de spălări a gelului de fosfat de aluminiu cu apă distilată	Domeniul de distribuţie a particulelor după dimensiuni, μm	Ponderea cea mai mare, μm	Ponderea, %
1	după preparare	0,2 — 2	1	27,36
2	după o spălare	0,05 — 0,30	0,10	36
3	după 3 spălări	0,05 — 0,25	0,10	50
4	după 5 spălări	0,10 — 0,40	0,15	41

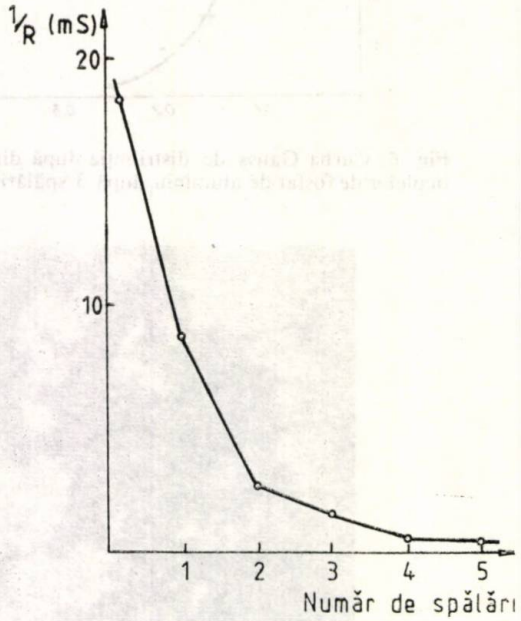


Fig. 9. Variaţia conductibilităţii electrice a fazei apoase, în timpul purificării gelului de fosfat de aluminiui.

miniu în funcţie de numărul de spălări cu apă distilată.

Urmărind prin analiză conductometrică [7], la un conductometru Radelkish OK-102, prezenţa ionilor în faza apoasă se constată o scădere continuă a acestora, fapt care confirmă explicaţia dată modificărilor de formă şi dimensiune a particulelor de gel de fosfat de aluminiu, în funcţie de numărul de spălări la care a fost supus acesta (fig. 9).

Concluzii

S-a caracterizat gelul de fosfat de aluminiu prin analiză conductometrică, difracţie de raze X şi tehnici de microscopie electronică.

Structura amorfă a fosfatului de aluminiu se păstrează în cursul operaţiei de purificare a gelului.

Analiza prin microscopie electronică evidenţiază modul de stabilizare a gelului de fosfat de aluminiu, în funcţie de condiţiile de îndepărtare a impurităţilor.

Forma şi mărimea particulelor de fosfat de aluminiu se păstrează după spălările efectuate. Modificările care se produc influenţează consistenţa gelului, prin eliminarea ionilor existenţi în soluţie, fapt confirmat şi de analiza conductometrică.

Bibliografie

1. LOTZ, M., ZIMAN, F. şi BARRITER, C., Gastroenterology, 55, nr. 4, 1978, p. 1 215.
2. UMBREIT, M. H., Pol. J. Pharm., 30, nr. 1, 1978, p. 119.
3. * * * „Remington's Pharmaceutical Sciences", Mack Publishing Company, Easton, Pennsylvania, S.U.A., 1980.
4. UMBREIT, M. H., Farm. Polska, 37, nr. 3, 1981, p. 147.
5. GAFIŢANU, E., MATEI, I., BRAHA, S., BACIU, I. şi ASTĂRĂSTOAIE, R., „Posibilităţi de caracterizare a structurii unor geluri cu proprietăţi antiacide". „Al. VIII-lea Congres Naţional de Farmacie", Bucureşti, 1984, p. 157.
6. GAFIŢANU, E., MATEI, I., VOITCU, M., POPOVICI, I. şi GROSU, G., „Contribuţii privind controlul calităţii gelului de fosfat de aluminiu", Consf.: Realizări şi perspective în formularea şi administrarea medicamentelor", Bucureşti, 1986.
7. * * * Farmacopeea Română, ed. a IX-a, Ed. Medicală, Bucureşti, 1976.

Intrat în redacţie: 27.X.1986

PAUL IOAN, CARMEN IOAN

Ecuaţie de aproximare rapidă a energiei de activare

În anul 1989, binecunoscuta formulă a lui Arrhenius de calcul al constantei de viteză, $k = F \exp(-E/RT)$, va deveni centenară. Deşi cunoştinţele ştiinţifice ale omenirii se dublează la fiecare 10—15 ani [1], în domeniul cineticii chimice ecuaţia savantului suedez este nu numai inatacabilă, dar perenitatea ei se consolidează cu fiecare nou studiu cinetic.

Există însă motive întemeiate ca, în scop orientativ sau informativ, să se poată estima, în limita unor erori admisibile, energia de activare (aparentă); aceasta mai ales în situaţiile în care studiul cinetic de detaliu nu reprezintă un scop în sine. Ecuaţii rapide de calcul, în diverse domenii, se găsesc în literatura de specialitate şi sînt deseori folosite în stadiul preliminar [2, 3].

Ing. PAUL IOAN şi ing. CARMEN IOAN, ICECHIM — Bucureşti.

Lucrarea îşi propune să prezinte o ecuaţie rapidă de aproximare a energiei de activare, numai pentru reacţii ce se desfăşoară în fază gazoasă (catalitice sau necatalitice), de tipul:

$$A\ (+B) \rightarrow \text{produşi}$$

unde A reprezintă compusul a cărui vitează de dispariţie interesează, în absenţa (prezenţa) altei substanţe.

Pentru deducerea ecuaţiei de aproximare a energiei de activare s-au folosit următoarele relaţii:

a) ecuaţia lui Arrhenius:

$$k = F \exp(-E/RT) \qquad (1)$$

b) ecuaţia timpului de şedere în zona de reacţie, cu ajutorul vitezei de volm „w" [4]:

$$t = \frac{P \cdot M}{R \cdot d} \cdot \frac{1}{T \cdot w} \qquad (2)$$

c) ecuaţia constantei de viteză pentru ordinul „n", sub forma următoare (avînd în vedere că $r = k\ C^n$):

$$k = \frac{1}{t} \cdot C^{1-n} f(x) \qquad (3)$$

Funcţia de conversie $f(x)$ pentru descompunerea hidrocarburilor în fază gazoasă (însoţite sau nu de un diluant) se află rezolvînd integrala:

$$f(x) = \int_0^x \left[\frac{1 + \delta + (\varepsilon - 1)x}{1 - x}\right]^n dx \qquad (4)$$

Se va folosi, încă, o cale de simplificare a calculului (urmărind ulterior erorile introduse astfel), folosind relaţia specifică ordinului unu de reacţie:

$$f(x) = \ln(1/1 - x) \qquad (5)$$

Tabel comparativ 1

Nr. crt.	Denumirea produsului	Mol	n	E_{autor}, cal/mol	$E_{calculat}$ n 0,5	1,0	1,5	2,0	Bibl.
1	Dezalchilarea termică 1MeNaft	2	1,5	52 000	50 200 (−3,46)	51 120 (−1,69)	52 042 ($8,1\times10^{-4}$)	52 963 (1,85)	[6]
2	Hidrodezalchilarea ArC_{9+}	2	1,5	38 840	39 551 (+1,83)	40 367 (+3,9)	41 812 (+6,03)	41 998 (+8,1)	[7]
3	Dezalchilarea termică Toluen	2	1,5	50 900	48 036 (−5,6)	49 072 (−3,6)	50 108 (−1,55)	51 144 (+0,48)	[8]
4	Dezalchilarea termică 2MeNaft	2	1,5	54 500	48 835 (−10,3)	49 751 (−8,8)	50 667 (−7,0)	51 581 (−5,35)	[6]
5	Dezalchilarea termică 1,6DiMeNaft	2	1,5	44 600	44 256 (0,7)	45 173 (+1,28)	46 090 (+3,3)	47 000 (+5,4)	[6]
6	Hidrocracarea nC_{10} (cat. I)	2	1,5	44 000	46 865 (+6,5)	47 384 (+7,6)	47 903 (+8,8)	48 422 (+10,0)	[9]
7	Hidrocracarea Decalinei (cat. I)	2	1,5	25 000	23 107 (−7,5)	23 650 (−5,4)	24 193 (−3,2)	24 736 (−1,0)	[9]
8	Hidrocracarea Decalinei (cat. II)	2	1,5	25 000	25 000 (0)	25 557 (+2,2)	26 115 (+4,4)	26 672 (+6,6)	[9]
9	Hidrocracarea nC_{10} (cat. II)	2	1,5	33 000	30 884 (−7,9)	30 925 (−6,3)	31 465 (−4,6)	32 005 (−3,0)	[9]
10	Dezalchilarea termică 2,3,6,triMeNaft	2	1,5	43 500	42 317 (−2,7)	43 233 (−0,6)	44 149 (+1,4)	45 065 (+3,5)	[6]

Tabel comparativ 2

Nr. crt.	Reacția	Mol	n	E_{autor}, cal/mol	$E_{calculat}$ n 0,5	1,0	1,5	2,0	Bibl.
1	Dehidrogenarea 1,3DiEtcC$_6$ (*trans*)	1	1	6 700	6 097 (−8,9)	6 868 (+2,5)	7 638 (+6,0)	8 409 (+16,8)	[10]
2	Dehidrogenarea 1,4DiMecC$_6$ (*trans*)	1	1	20 400	20 005 (−1,9)	20 676 (+0,13)	21 447 (+5,1)	22 218 (+8,9)	[10]
3	Dehidrogenarea 1,4DiEtcC$_6$ (total)	1	1	8 200	7 241 (−11,0)	8 007 (−2,3)	8 772 (+6,9)	9 537 (+16,3)	[10]
4	Dehidrogenarea 1,3DiMecC$_6$	1	1	7 200	7 083 (−1,6)	7 848 (+9,0)	8 614 (+19,0)	9 380 (+30,0)	[10]
5	Dehidrogenarea 1,2DiEcC$_6$ (total)	1	1	8 500	7 760 (−8,7)	8 526 (+0,3)	9 291 (+9,31)	10 057 (+18,0)	[10]
6	Dehidrogenarea cC$_6$	1	1	15 200	13 104 (−13,0)	13 870 (−8,7)	14 635 (−3,7)	15 401 (+1,3)	[10]
7	Dehidrogenarea 1,2DiMecC$_6$	1	1	9 200	8 194 (−10,0)	8 960 (−2,6)	9 725 (+5,7)	10 490 (+14,0)	[10]
8	1,3DiEtcC$_6$ *cis*	1	1	7 400	6 951 (−6,0)	7 716 (+4,2)	8 482 (+14,6)	9 247 (+24,0)	[10]
9	1,4DiEtcC$_6$ *cis*	1	1	5 800	5 184 (−10,0)	5 950 (+2,5)	6 715 (+15,0)	7 481 (+28,0)	[10]
10	Alchilfenol I	2	1	18 400	18 652 (41,3)	19 258 (+4,6)	19 864 (+7,9)	20 470 (+11,2)	[11]
11	Alchilfenol II	2	1	18 400	16 536 (−10,0)	17 142 (−6,8)	17 748 (−3,5)	18 354 (−0,2)	[11]

Considerînd efectuate două experienţe cu aceeaşi viteză de volum, la temperaturile T_1 şi T_2 şi la aceeaşi presiune, se poate nota: $\frac{P \cdot M}{R \cdot d} = A_v^* = \text{const.}$ şi avînd în vedere că $C = \frac{P}{R \cdot T}$ se vor înlocui în ecuaţia (3) datele corespunzătoare cu ajutorul ecuaţiilor (1), (2) şi (5). Rezultă:

$$F \cdot \exp(-E/RT_1) = A \cdot T_1 \cdot w \cdot \left(\frac{RT_1}{P}\right)^{n-1} \cdot f(x_1) \quad (6)$$

$$F \cdot \exp(-E/RT_2) = A \cdot T_2 \cdot w \cdot \left(\frac{R \cdot T_2}{P}\right)^{n-1} \cdot f(x_2) \quad (7)$$

Împărţind ecuaţiile (6) şi (7) şi făcînd simplificările necesare, se pune în evidenţă energia de activare „E" prin ecuaţia:

$$E = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{T_1^n \cdot f(x_1)}{T_2^n \cdot f(x_2)} \quad (8)$$

sau, separînd termenul ce conţine ordinul global de reacţie:

$$E = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{f(x_1)}{f(x_2)} + n \cdot R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (9)$$

După cum se poate observa, estimarea energiei de activare (aparentă) cu ajutorul ecuaţiei (9) — ordinul de reacţie se consideră necunoscut — necesită cunoaşterea unor mărimi imediat măsurabile ale reacţiei, T şi x($R = 1{,}987$ cal./grd. mol.), dar depinde de ordinul de reacţie, n. Avîndu-se în vedere faptul că pentru funcţia de conversie s-a recurs, pentru simplificare, la expresia ordinului unu — ec. (5) — se propune în continuare să se vadă ce erori s-au introdus în calculul energiei de activare. În acest scop va fi evaluat „E" dîndu-i-se lui „n" valori cuprinse între 0,5 şi 2 şi valorile obţinute se vor compara pe baza unui studiu de literatură [1—11] cu valorile lui „E" găsite de autorii respectivi. Astfel, folosindu-se datele necesare ecuaţiei (9), prezente în articolele [1—11], s-au întocmit tabelele 1 şi 2.

În tabelul 1 sînt prezentate cîteva cazuri de reacţii de molecularitate (Mol) doi, în prezenţa H_2, şi de ordin global cunoscut, 1,5. În tabelul 2 sînt prezentate cîteva cazuri de reacţii de molecularitate unu şi ordinul de reacţie global cunoscut 1. La rubrica „E calculat" [cu ecuaţia (9)], s-a trecut în paranteze, sub valoarea absolută, eroarea relativă faţă de valoarea găsită de autor. La alchilarea fenolului s-a folosit în cazul I funcţia $f(x) = 2\ \ln(1/1/x) - x$ (utilizată de autori) şi în cazul II funcţia $f(x) = \ln(1/1-x)$.

Analizînd pe verticală coloana corespunzătoare lui $n = 1$, care interesează în mod special (la ambele tabele), se constată că limitele extreme ale erorilor relative sînt +9% şi —8,8%, dar majoritatea erorilor sînt inferioare acestora. Această constatare, coroborată cu ideea simplificatoare de a folosi ecuaţia (5) şi nu integrala (4), arată că s-au făcut erori aflate, în general, în domeniul admisibil. Studiile de detaliu ale degradării hidrocarburilor arată o sensibilitate (dependenţă) a ordinului de reacţie cu domeniul de conversie şi chiar cu timpul de şedere în zona de reacţie [5]. Analizînd fiecare caz pe orizontală, se observă variaţia energiei de activare (aparente), calculate cu ecuaţia (9), cu ordinul de reacţie. Acest calcul, prin erorile relative găsite, arată că utilizarea ecuaţiei (5) conduce la o variaţie mare a lui „E" la reacţiile monomoleculare (unde, după cum se ştie, ordinul de reacţie este în general fracţionar şi în jurul valorii 1) şi la o variaţie mai ponderată pentru reacţiile bimoleculare (în cazul de faţă descompuneri în prezenţa H_2).

Concluzii

Utilizarea ecuaţiei simplificate (9) pentru aproximarea rapidă a energiei de activare (aparentă) pentru $n = 1$, şi anume:

$$E = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{T_1 \cdot f(x_1)}{T_2 \cdot f(x_2)} \quad (10)$$

poate constitui un instrument de calcul informativ, în limita erorilor admisibile, cuprinse în cazul de faţă între ±5 şi 9 %.

Relaţia (10) pretinde cunoaşterea temperaturilor de reacţie, a conversiilor şi experimentarea la w = constant. Domeniul de aplicabilitate se restrînge la reacţiile în fază gazoasă, catalitice sau necatalitice.

Notaţii

k — constanta de viteză de reacţie
F — factorul preexponenţial
E — energia de activare
r — viteza de reacţie
R — constanta generală a gazelor
T — temperatura absolută
t — timpul de şedere în zona de reacţie
P — presiunea de lucru
M — masa moleculară
d — densitatea în fază lichidă
w — viteza de volum a lichidului
C — concentraţia iniţială
n — ordinul global de reacţie
x — conversia reactantului principal
δ — diluţia
ε — expansia

Bibliografie

1. KOMAROV, V., Dincolo de autoritatea ştiinţei", Ed. Politică, Bucureşti, 1985, p. 17.
2. BRAGG, L. B. şi LEWIS, L. W., World Petroleum, **14**, 1943, p. 61.
3. FROMENT, G. şi BISCHOFF, K., „Chemical Reactor, Analysis and Design", John Willey and Sons, 1979, p. 402.
4. RAŞEEV, S., „Procese distructive de prelucrare a ţiţeiului", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964, p. 180.
5. DIMITRIU, R., BĂSESCU, A. şi IVĂNUŞ, GH., Rev. Chim., **31**, nr. 6, 1980, p. 544.
6. BIXELL, J. C., MERILL, L. S. jr., ALFRED N. D. şi BENHAM, A. L., Ind. Eng. Chem. Proc. Design Develop., **3**, nr. 1, 1964, p. 78.
7. IOAN, P., Proiect de diplomă, I.P. G. Ploieşti, 1979, p. 45.
8. ZIMMERMAN, C. C. şi YORK, R., Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Develop. **14**, nr. 3, 1975, p. 254.
9. BEECHER, R., VOORHIES, A. jr. şi EBERLY, P. jr., Ind. Eng. Chem. Proc. Prod. Research and Develop., 7, nr. 3, 1968, p. 203.
10. RITCHIE, A. W. şi NIXON, A. C., Ind Eng. Prod. Research and Develop. 7, nr. 3. 1968, p. 209.
11. CHIRCĂ, M., CĂLDĂRARU, M., IONESCU, N. I., MEROIU, R. şi HERŞCOVICI, J., Rev. Chim. 1982, nr. 12, p. 1168.

Intrat în redacţie: 14.IV.1987

LENA DIACU, FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ, CONSTANTIN LUCA

Studiul preundei catalitice a hidrogenului prin voltametrie ciclică

Studiul polarografic al soluţiilor slab acide conţinînd Ni^{2+} şi compuşi de tipul cisteinei Ni^{2+} au dus la descoperirea unui proces de reducere catalitică a hidrogenului, deosebit de cel descris iniţial de B r d i č k a [5]. Unda respectivă a fost denumită preundă catalitică a hidrogenului [1], deoarece precede unda datorată reducerii normale a ionilor de hidroniu. Datele experimentale sugerează că preunda corespunde unui proces catalizat de specii puţin stabile, formate prin reducerea unor complecşi ai nichelului cu cisteina sau compuşi înrudiţi.

În această lucrare, se prezintă date preliminare asupra mecanismului de reacţie a preundei hidrogenului, obţinute prin metoda voltametriei ciclice. S-a folosit ca electrod de lucru un electrod cu picătură de mercur suspendată, construit conform indicaţiilor lui N o v o t n ý [7]. Un electrod de calomel saturat şi un electrod auxiliar de mercur au completat ansamblul celulei. Voltamogramele au fost înregistrate cu un polarograf Radelkis OH 105, la viteza de 4 V/min. Electrolitul-suport a fost format din CH_3COONa (0,025 M) şi Na_2HPO_4 (0,025 M), pH-ul fiind adus la valoarea 6,5 prin adaos de acid percloric.

În figura 1 sînt prezentate voltamograme tipice pentru sistemul studiat. Curba *1*, înregistrată în absenţa cisteinei, prezintă numai picul catodic *B*, datorat reducerii ireversibile a ionilor de nichel. După adăugarea de cisteină (curba 2), reducerea catalitică a nichelului generează picul *A*. Acest proces micşorează considerabil concentraţia ionilor de nichel în stratul de difuziune şi, ca urmare, înălţimea picului *B* scade.

Unda *C*, formată pe ramura directă a voltamogramei *2*, este atribuită reducerii catalitice a hidrogenului, datorită situării

Dr. chim. ELENA DIACU, dr. ing. FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ şi prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

ei în domeniul de potenţiale caracteristici pentru acest proces. După inversarea sensului de variere a potenţialului, reducerea catalitică a hidrogenului continuă, iar unda respectivă (C') are forma unei unde polarografice.

Curentul catalitic i_c este dat de relaţia:

$$i_c = i_t - i_{Ni} \qquad (1)$$

în care i_t este curentul total, iar i_{Ni}, curentul de reducere a nichelului.

i_c s-a măsurat pe ramura inversă a voltamogramei (unda C') deoarece, în aceste condiţii, linia de referinţă (i_{Ni}) este independentă de compoziţia soluţiei. Avînd în vedere forma undei C', s-au reprezentat grafic datele experimentale în coordonate $\ln[i/(i_t - i)] - E$. S-a constatat, astfel, că datele obţinute în diverse condiţii duc la linii drepte (fig. 2), potenţialul de semiundă avînd valori situate între $-1{,}22$ şi $-1{,}24$ V. Aceste valori sînt foarte apropiate de cele determinate polarografic [4], confirmîndu-se astfel atribuirea undelor C şi C' reducerii catalitice a hidrogenului.

În voltametria cu variaţie liniară a potenţialului, se obţin unde asemănătoare cu cele polarografice dacă procesul de electrod constă în următoarele etape:

$$X + ne \longrightarrow Y \qquad (2)$$

$$Y + Z \longrightarrow X \qquad (3)$$

şi sînt îndeplinite două condiţii: Z este în exces faţă de X, iar constanta de viteză a reacţiei (3) este foarte mare [8, 9]. Mecanismul descărcării catalitice a hidrogenului în domeniul pretreptei este mai complicat [1, 4]; totuşi, principalele etape pot fi reprezentate schematic prin reacţiile (2) şi (3). În acest caz, reacţia (2) reprezintă reducerea protonului fixat în molecula catalizatorului, iar reacţia (3), reprotonizarea acestuia din urmă. Existenţa etapei (3) a fost confirmată prin studiul efectului izotopic observat atunci cînd se substituie protonul cu deuteriu [10]. Datele voltametrice arată că, în condiţiile caracteristice acestei metode, reacţia de protonizare a catalizatorului este etapa determinantă de viteză. Prin urmare, i_l reprezintă un curent-limită.

În plus, concordanţa datelor experimentale cu concluziile tratării teoretice [8, 9], care nu iau în considerare efectele stratului dublu-electric, demonstrează caracterul omogen al reacţiei de protonizare. Conform tratării teoretice [8, 9], undele C şi C' ar trebui să se suprapună. În realitate, nu se observă această suprapunere, datorită reducerii treptate a concentraţiei ionilor de nichel în stratul de reacţie.

Pe de altă parte, datele voltametrice infirmă ipoteza micşorării supratensiunii hidrogenului prin reducere pe microcristale de nichel. Depunerea prealabilă a nichelului la potenţiale cuprinse între $-0{,}6$ şi $-1{,}1$ V are ca efect nu creşterea, ci scăderea curentului catalitic al hidrogenului, datorită epuizării ionilor Ni^{2+} din stratul de soluţie adiacent electrodului.

Datele voltametrice aduc, aşadar, dovezi suplimentare în sprijinul mecanismului redus anterior din date polarografice [3] pentru procesul de electrod care generează preunda catalitică a hidrogenului.

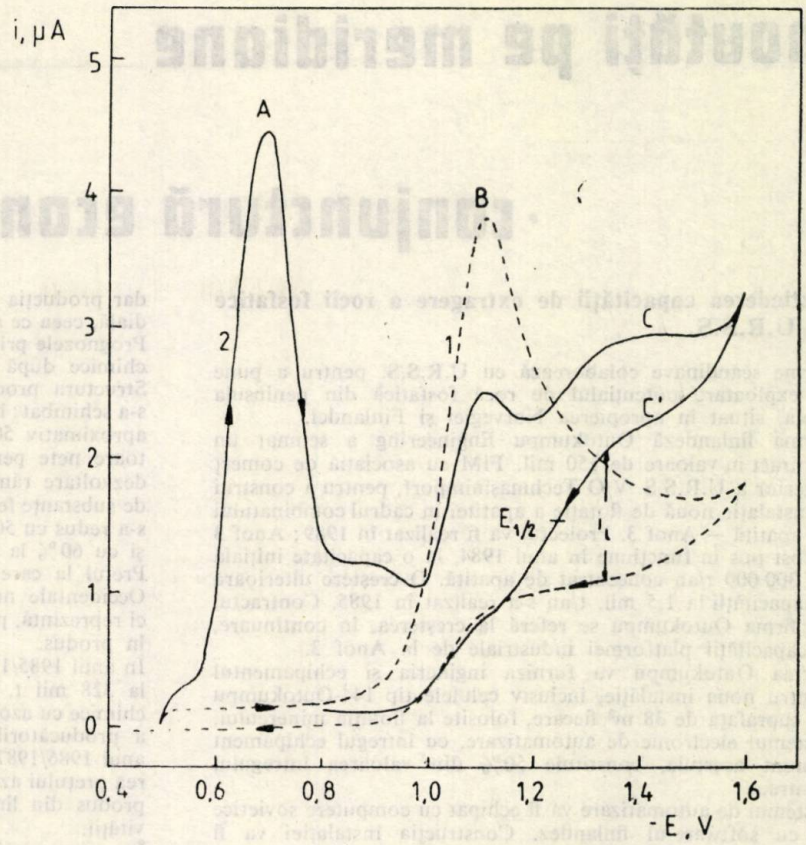


Fig. 1. Voltamograme ciclice pentru soluţii conţinînd: *1)* 0,2 mM $NiCl_2$; *2)* +0,05 mM cisteină.

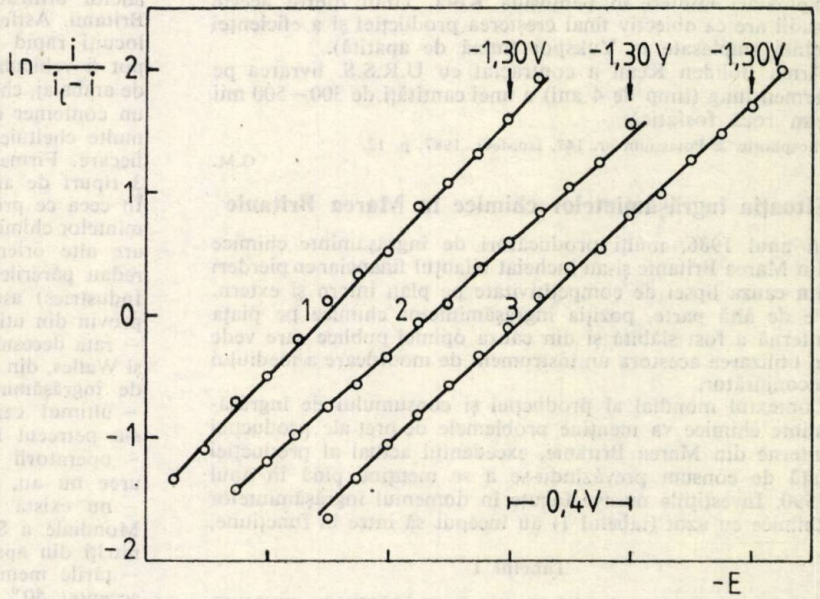


Fig. 2. Reprezentarea semilogaritmică a undei C': $NiCl_2$: 0,2 mM (*1*, *2*); 0,08 mM (*3*); cisteină: 0,05 mM (*1*); 0,1 mM (*2*, *3*).

Bibliografie

1. CĂLUŞARU, A. şi VOICU, V., Experienţa **29**, 1973, p. 140.
2. CĂLUŞARU, A. şi VOICU, V., J. Electroanal. Chem., **43**, 1973, p. 257.
3. CĂLUŞARU, A. şi BĂNICĂ, F. G., J. Electroanal. Chem., **47**, 1973, p. 190, 554.
4. BĂNICĂ, F. G. şi CĂLUŞARU, A., J. Electroanal. Chem., **145**, 1983, p. 389.
5. BĂNICĂ, F. G., J. Electroanal. Chem., **171**, 1984, p. 351.
6. CĂLUŞARU, A., J. Electroanal. Chem., **15**, 1967, p. 269.
7. NOVOTNY, L.,,,Proceedings of the J. Heyrovsky Memorial Congress on Polarography", Praga, II, 1980, p. 129.
8. NICHOLSON, R. S. şi SHAIN, I., Anal. Chem., **36**, 1964, p. 706.
9. SAVÉANT, I. M. şi VIANELLO, E., Electrochim. Acta, **36**, 1965, p. 905.
10. BĂNICĂ, F. G. şi CĂLUŞARU, A., J. Electroanal. Chem., **158**, 1983, p. 47.

Intrat în redacţie: 1.III.1987

noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Extinderea capacității de extragere a rocii fosfatice în U.R.S.S.

Firme scandinave colaborează cu U.R.S.S. pentru a pune în exploatare potențialul de rocă fosfatică din peninsula Kola, situat în apropierea Norvegiei și Finlandei.
Firma finlandeză Outokumpu Engineering a semnat un contract în valoare de 150 mil. FiM cu asociația de comerț exterior a U.R.S.S. V/O Techmașinimport, pentru a construi o instalație nouă de flotație a apatitei în cadrul combinatului de apatită — Anof 3. Proiectul va fi realizat în 1989; Anof 3 a fost pus în funcțiune în anul 1984, la o capacitate inițială de 300 000 t/an concentrat de apatită. O creștere ulterioară a capacității la 1,5 mil. t/an s-a realizat în 1985. Contractul cu firma Outokumpu se referă la creșterea, în continuare, a capacității platformei industriale de la Anof 3.
Firma Outokumpu va furniza ingineria și echipamentul pentru noua instalație, inclusiv celulele tip 144-Outokumpu cu suprafața de 38 m² fiecare, folosite la flotația minereului. Sistemul electronic de automatizare, cu întregul echipament aferent acestuia, constituie 50% din valoarea întregului contract.
Sistemul de automatizare va fi echipat cu computere sovietice și cu software-ul finlandez. Construcția instalației va fi asigurată de partea sovietică.
Firma Boliden WP—Contech a semnat contractul pentru a efectua studii preliminare cerute de partea sovietică pentru exploatări miniere în peninsula Kola. Unul dintre aceste studii are ca obiectiv final creșterea producției și a eficienței minei amplasate la Yukspor (mină de apatită).
Firma Boliden Kemi a contractat cu U.R.S.S. livrarea pe termen lung (timp de 4 ani) a unei cantități de 300—500 mii t/an rocă fosfatică.

Phosphorus & Potassium nr. 147, ian.-febr. 1987, p. 12.

G.M.

Situația îngrășămintelor chimice în Marea Britanie

În anul 1986, mulți producători de îngrășăminte chimice din Marea Britanie și-au încheiat bilanțul financiar cu pierderi din cauza lipsei de competitivitate pe plan intern și extern. Pe de altă parte, poziția îngrășămintelor chimice pe piața internă a fost slăbită și din cauza opiniei publice care vede în utilizarea acestora un instrument de modificare a mediului înconjurător.
Contextul mondial al producției și consumului de îngrășăminte chimice va menține problemele de preț ale producției interne din Marea Britanie, excedentul actual al producției față de consum prevăzîndu-se a se menține pînă în anul 1990. Investițiile masive făcute în domeniul îngrășămintelor chimice cu azot (tabelul 1) au început să intre în funcțiune,

Tabelul 1

CONSTRUCȚIA INSTALAȚIILOR DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE AZOTOASE (AMONIAC), NUMĂR DE INSTALAȚII.

Perioada	Țări dezvoltate cu economie de piață	Țări în curs de dezvoltare cu economie de piață	Țări cu economie central planificată	Total
1960/1964	19	9	21	49
1965/1969	63	20	32	115
1970/1974	41	25	40	106
1975/1979	41	34	46	121
1980/1984	28	29	30	87
1985/1989	7	25	3	35

dar producția acestora nu poate fi absorbită de piața mondială, ceea ce a dus la erodarea prețului.
Prognozele privitoare la producția/consumul de îngrășăminte chimice după anul 1990, nu sînt optimiste.
Structura producției mondiale de îngrășăminte chimice nu s-a schimbat: în ultimii 10—20 de ani, țările socialiste acoperă aproximativ 50% din totalul cererii și au devenit exportatoare nete pentru acest tip de produse; țările în curs de dezvoltare rămîn importatoare nete. Din cauza surplusului de substanțe fertilizante de natură chimică, prețul la amoniac s-a redus cu 50% în anul 1980 față de 1973 (în prețuri reale) și cu 60% la uree, în aceeași perioadă.
Prețul la care se vinde în prezent ureea în țările Europei Occidentale nu acoperă cota de amortizare a instalațiilor ci reprezintă, practic, numai costul energiei electrice înglobate în produs.
În anul 1985/1986, importul de uree al Marii Britanii a ajuns la 328 mii t, reprezentînd 11% din piața de îngrășăminte chimice cu azot a țării; dacă nu sînt luate măsuri de protecție a producătorilor proprii, importul ar putea să ajungă în anul 1986/1987 la 500 mii t, ceea ce ar avea ca efect reducerea prețului azotatului de amoniu cu 25% și scoaterea acestui produs din limitele rentabilității și, evident, ale competitivității.
În ceea ce privește piața produselor fertilizante potasice și fosfatice, aceasta se găsește la maturitate de mai mulți ani. Schimbări importante s-au petrecut și în domeniul ambalajelor utiiizate pe piața de îngrășăminte chimice a Marii Britanii. Astfel, sacii pentru greutatea de 50 kg au fost înlocuiți rapid cu conteinere pentru produse în vrac, care pot fi vehiculate mecanic. Ca urmare a utilizării acestui tip de ambalaj, cheltuielile de depozitare cresc; pentru a depozita un conteiner de 5000 kg (top-lift bags) se cer cu 50% mai multe cheltuieli decît în cazul depozitării sacilor de 50 kg fiecare. Firma I.C.I. din Anglia livrează îngrășămintele în 3 tipuri de ambalaje, așa cum doresc beneficiarii.
În ceea ce privește impactul fabricației și utilizării îngrășămintelor chimice asupra mediului înconjurător, opinia publică are alte orientări asupra acestei teme. În continuare, se redau părerile specialiștilor firmei I.C.I. (Imperial Chemical Industries) asupra constatării că nitrații din apa potabilă provin din utilizarea îngrășămintelor chimice în agricultură:
— rata decesului de cancer gastric a scăzut cu 4% în Anglia și Walles, din anul 1950 pînă în prezent, în timp ce consumul de îngrășăminte a crescut de 6 ori;
— ultimul caz de metahemoglobină înregistrat în Anglia s-a petrecut în anul 1972;
— operatorii firmei I.C.I. din instalațiile de amoniac și uree nu au, obișnuit, cazuri de cancer gastric;
— nu există bază științifică pentru hotărîrea Organizației Mondiale a Sănătății de a cere reducerea conținutului de nitriți din apa potabilă;
— țările membre ale Comunității Economice Europene au acceptat 50% din nivelul propus de O.M.S. ca maximum și 25% din cel uzual;
— 90% din azotul ce pătrunde în efluenții solului și subsolului (apele de suprafață și freatice) provin din materii organice;
— nu a crescut nivelul de N în cursurile de apă din Anglia după anul 1980.
Pentru prezentul și perspectiva producerii și utilizării îngrășămintelor chimice în Marea Britanie, se concluzionează:
— piața mondială este supraaprovizionată cu îngrășăminte chimice, tendință ce se va manifesta și în viitor;
— viabilitatea industriei de îngrășăminte chimice azotoase din Europa Occidentală depinde de existența și acceptarea dooping-ului pe piața ureei;
— necesarul de îngrășăminte chimice al Marii Britanii este plafonat sau va fi chiar în declin;

— fermierii cumpără îngrăşăminte strict conform necesităţii sortimentale şi sezoniere;
Politicile de protecţie a mediului înconjurător vor continua să exercite rol restrictiv asupra fabricaţiei şi cheltuielilor de fabricaţie.

Nitrogen nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 19.

G.M.

Reducerea consumului de îngrăşăminte chimice cu azot în S.U.A.

Reducerea ponderii Statelor Unite în comerţul mondial cu îngrăşăminte chimice a început din anii '70, concomitent cu schimbarea pieţelor tradiţionale de cereale ale S.U.A. (Europa Occidentală, India, China); noile pieţe din Africa de Nord şi Orientul Mijlociu nu au putut prelua toată cantitatea de cereale disponibilă. Ca urmare, exportul de grîu şi făină de grîu s-a redus, de la 42,1% cît reprezenta aceasta pe piaţa mondială în 1980/1981, la 25,1% în anul 1985/1986, concomitent cu reducerea valorii exportului de la 43,9 mrd. dolari în 1981, la 26,3 mrd. dolari în 1986.

Tabelul 1

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL DE CEREALE ÎN S.U.A., mii t

	Grîu			Porumb		
	1984/85	1985/86	1986/87	1984/85	1985/86	1986/87
Suprafaţa cultivată, mil. ha	27,1	26,2	24,5	29,1	30,4	27,9
Productivitate, t/ha	2,6	2,5	2,3	6,7	7,4	7,5
Producţie obţinută	70,6	66	56,8	194,9	225,5	209,6
Consum propriu	31,4	28,4	30,1	131,3	133,5	138,4
Export	38,1	24,9	26,5	46,7	31,5	28,8
Stoc	38,8	51,9	52,3	41,9	102,6	145,3
Preţ mediu, dolari/t	124,2	116,1	84,5	104,3	92,5	59,1

Stocul de cereale, care a fost de 62 mil. t în 1980/1981 a ajuns la 179 mil. t în 1985/1986. De menţionat că, în aceeaşi perioadă, deficitul bugetar al S.U.A. a crescut de la 31 mrd. dolari în 1981, la 123 mrd. dolari, în anul 1985.
Pentru a aprecia consumul de îngrăşăminte chimice în viitor, este necesar să se prezinte evoluţia producţiei şi a consumului cerealelor din S.U.A. (tabelul 2); în corelaţie cu această dinamică a crescut şi consumul de îngrăşăminte chimice cu azot, ajungînd la 10,81 mil. t N în 1980/1981, ca apoi să scadă la 8,27 mil. t în 1982/1983 şi să înregistreze 9,47 mil. t în 1985/1986.
Pe piaţa îngrăşămintelor chimice azotoase, s-au impus ţările socialiste; în consecinţă, exportul de îngrăşăminte cu N al S.U.A. s-a redus de la 2,17 mil. t exportate în anul 1980/1981, la 1,51 mil. t în 1983/1984 şi 1,29 mil. t în 1985/1986.
Importul de îngrăşăminte chimice azotoase al S.U.A. a înregistrat 1,07 mil. t N în 1980/1981, 1,90 mil. t în 1984/1985 şi 1,61 mil t în 1985/1986. În anul 1985/1986, după structura geografică, importul are următoarea distribuţie:

— Canada 870 mii t N (53% din totalul importului);
— U.R.S.S. 218 mii t N (13,3%);
— România 186 mii t N (11,3%);
— Olanda 101 mii t N (6,2%);
— Alţii 266 mii t N (14,2%);

TOTAL 1 641 mii t N (100,0%).

Reducerea consumului intern şi scăderea preţului pe piaţa mondială a dus la scăderea producţiei de îngrăşăminte chimice cu N de la 12,08 mil. t N în 1980/1981, la 8,55 mil. t N în 1982/1983, cu o uşoară creştere ulterioară (1985/1986) la 9,68 mil. t N.

Ca structură sortimentală, consumul de azotat de amoniu s-a redus cu 43%, sau de la 524 mii t N în 1980/1981 la 299 mii t în 1985/1986; în aceeaşi perioadă consumul intern al S.U.A. de uree a crescut cu 55%, ajungînd la 1,43 mil. t N.
Prognoza pentru anul 1987 şi în continuare prevede scăderea producţiei de cereale şi, concomitent cu aceasta, se va menţine şi tendinţa de reducere a consumului de îngrăşăminte chimice, tendinţă previzibilă pînă în anul 1990 (posibil şi peste acest an).
Capacitatea de producţie a amoniacului în S.U.A. a fost de 17,6 mil. t, indicele de utilizare fiind de 69% în anul 1985, comparativ cu 83% în anul 1980. În anul 1985, s-a obţinut 12,1 mil. t amoniac; capacitatea inactivă s-a înregistrat îndeosebi la instalaţiile neamortizate care, din cauza preţului scăzut al amoniacului au ieşit din limitele competitivităţii.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 23.

G.M.

Prognoza producţiei de substanţe chimice speciale din ţările Europei Occidentale în perioada 1990—2000

Industria chimică clasică nu mai caracterizează structura acestei ramuri industriale în viitor, deja principalele ţări industrializate şi-au/sau îşi restructurează chimia spre acele produse şi grupe de produse care consumă resurse energetice şi materiale reduse, au valori de întrebuinţare ridicate, sînt purtătoare de progres tehnic pentru celelalte ramuri industriale şi înglobează inteligenţă tehnică.
Prognoza efectuată pentru perioada 1990—2000 (tabelul 1) este elocventă pentru această tendinţă de restructurare a chimiei.

Tabelul 1

PROGNOZA PRODUCŢIEI DE SUBSTANŢE CHIMICE SPECIALE DIN EUROPA OCCIDENTALĂ ÎN PERIOADA 1990—2000, mil. DOLARI

	1990	1995	2000
Medicamente veterinare	2 930	4 100	6 321
Produse pentru industria electrotehnică	1 735	3 050	5 855
Auxiliari pentru diagnoză	1 230	1 980	3 485
Chimicale pentru prelucrarea ţiţeiului	1 215	1 870	3 100
Produse pentru curăţire industrială	2 000	2 320	2 970
Produse pentru tratarea apei	1 575	2 015	2 820
Auxiliari pentru materiale plastice	1 260	1 675	2 460
Fotochimicale	915	1 345	2 165
Aditivi pentru lubrifianţi	875	1 015	1 300
Aditivi pentru cosmetice	700	855	1 135
Auxiliari pentru prelucrarea cauciucului	425	540	730
Auxiliari textili	365	470	660
Reactivi chimici	330	440	645
Chimicale pentru curăţirea conductelor în industrie	225	290	410
Alte produse şi auxiliari	225	295	405
Adausuri alimentare	1 900	2 975	4 500
Pesticide	2 750	3 520	4 925
TOTAL	22 475	29 620	45 350

Pentru o perioadă mai scurtă (1982—1990), prognoza produselor chimice speciale oglindite în producţia industriei chimice din S.U.A. este prezentată în tabelul 2; dinamica acestor produse (exprimată ca raport în producţia valorică, preţuri 1982) se situează între 3—13%, media fiind situată în jurul valorii de 4%.

Tabelul 2

PROGNOZA PRODUSELOR CHIMICE SPECIALE ÎN INDUSTRIA S.U.A., mil. DOLARI, PREȚURI 1982

Produsul	1982	1990	Dinamică %
Chimicale pentru extracția țițeiului	5 520	9 195	7
Chimicale pentru agricultură	5 300	6 715	3
Chimicale pentru electronică	2 240	6 075	13
Coloranți speciali	3 900	4 940	3
Lubrifianți speciali	3 200	3 615	2
Produse de curățire	2 800	3 550	2
Polimeri	1 675	3 340	9
Produse pentru diagnosticare	1 400	3 000	10
Adezivi	1 500	2 600	7
Auxiliari pentru polimeri	1 575	2 325	5
Aditivi pentru lubrifianți	1 500	1 900	3
Aditivi pentru alimente	1 200	1 640	4
Fotochimicale	950	1 630	5
Catalizatori	1 125	1 615	7
Chimicale pentru tratarea apei	900	1 315	5
Auxiliari pentru industria textilă	750	1 025	4
Chimicale pentru prelucrarea metalelor	550	700	3
Biocide	500	685	4
Cosmetice	510	645	3
Auxiliari pentru prelucrarea cauciucului	450	615	4
Reactivi	350	515	5
Explozivi	400	505	3
Chimicale pentru industria hîrtiei	330	450	3
Chimicale pentru rafinarea țițeiului	250	370	5
Auxiliari pentru vopsele	275	350	3
Chimicale pentru exploatare minieră	235	300	3
Chimicale pentru prelucrarea lemnului	200	275	4
Chimicale pentru poligrafie	165	210	3
Chimicale pentru turnătorii	130	165	3

Sînt evidente creșterile accentuate preconizate pentru produse ale industriei chimice destinate industriei electronice (îndeosebi materiale pure și ultrapure pentru componente electronice), chimicale cu utilizări în diagnosticare. Concomitent cu creșterea cantității de țiței extras prin exploatare secundară (asistată) și chiar terțiară, auxiliarii pentru aceste tehnici cunosc o creștere a producției de 7% în perioada prognozată.

Chemische Technik, 39, nr. 3, 1987, p. 128.

G.M.

Evoluții în industria chimică a R. P. Chineze

Pentru perioada 1965—1984, dinamica principalelor produse chimice ale R. P. Chineze prezintă evoluția redată în tabelul 1: în următorii ani, se așteaptă o nouă creștere a volumului principalelor produse. Astfel, producția de etilenă va crește la 930 mii t/an; cu noile capacități ce urmează a intra în funcțiune totalul producției de etilenă va ajunge la 1,2 mil. t/an. La capacitățile existente pentru cauciuc sintetic, se va adăuga o nouă capacitate de 100 mii t/an.

Producția de fibre sintetice va ajunge în anul 1990 la 1,45 mil. t/an, cu 500 mii t mai mult decît în anul 1985; fibrele sintetice vor ajunge la o capacitate de 1,45 mil. t în în 1990, cu 500 mii mai mult decît s-a realizat în 1985.

În domeniul calității produselor chimice, din cele 315 standarde de nivel național și 77 de standarde la nivel ministerial, 50% din fiecare categorie au fost ridicate la nivelul performanțelor internaționale.

În industria prelucrării țițeiului, în anul 1984, au fost produse 125 mil t țiței; aceasta a contribuit la modificarea producției obținute în industria petrochimică, după cum rezultă și din datele din tabelul 2.

Tabelul 2

PRODUCȚIA PRINCIPALELOR PRODUSE PETROCHIMICE DIN R. P. CHINEZĂ, ÎN PERIOADA 1980—1984

Produsul	Producția obținută în 1984, mii t	Modificări față de 1983, %	Modificări față de 1980, %
Etilenă	648	−0,9	+32,2
Cauciuc sintetic	174	+3,2	+41,5
Polimeri	1 184	+5,6	+31,5
Fibre sintetice	575	+34,9	+62,1
Amoniac	18 370	+8,5	+27,1
Uree	5 813	+10,1	+24,5

În anul 1986, au fost terminate construcțiile unor instalații industriale pentru obținerea a 300 mii t/an amoniac, 520 mii t/an uree, două instalații pentru fabricarea fibrelor sintetice, o instalație pentru sinteza ABS-ului cu capacitatea de 10 mii t/an. Se adaugă la aceasta o capacitate nouă de 5 000 t/an polistiren, 300 mii t/an etilenă.

Tabelul 1

DINAMICA PRINCIPALELOR PRODUSE CHIMICE OBȚINUTE ÎN R. P. CHINEZĂ, ÎN PERIOADA 1965—1984, mii t

Produsul	1965	1975	1980	1983	1984
Acid sulfuric	2 340	4 847	7 643	8 695	8 130
Carbid	440	983	1 520	1 807	1 846
Sodă calcinată	882	1 243	1 613	1 793	1 880
Sodă caustică	556	1 289	1 923	2 123	2 220
Amoniac	—	—	14 975	16 771	18 373
Îngrășăminte chimice:	1 726	5 247	12 321	13 789	14 602
— cu azot	1 037	3 709	9 993	11 994	12 221
— cu fosfor	688	1 531	2 308	2 665	2 359
— cu potasiu	1	7	20	29	31
Pesticide	193	422	537	331	299
Etilenă	3	65	490	654	648
Polimeri total:	97	330	898	1 121	1 184
— polietilenă	—	—	302	341	337
— polipropilenă	—	—	95	121	120
— polistiren	—	—	17	21	26
— PVC	—	—	378	482	504
Cauciuc sintetic	—	—	123	169	174
Fibre chimice	50	155	450	541	730
Medicamente	11	31	40	48	52
Detergenți	—	—	393	677	810
Săpun	..	..	852	..	..

În domeniul materialelor plastice, evoluția producției în perioada 1980—1984 este cea redată în tabelul 3. În industria îngrășămintelor chimice, există 13 instalații de mari dimensiuni în funcțiune: concomitent cu extinderea capacităților de fabricație și de modernizare a instalațiilor de mari dimensiuni, are loc o diversificare către instalații de medii și mici dimensiuni. Se diversifică producția către îngrășăminte mixte și amestecate.

R. P. Chineză a continuat să importe cantități mari de îngrășăminte chimice și în anul 1984; au fost astfel importate

Tabelul 3

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE MATERIALE PLASTICE A R. P. CHINEZE, ÎN PERIOADA 1980—1984

Polimerul,	1980, mii t	1984, mii t
Rășini fenolice	53,8	77,6
Rășini epoxidice	7,1	16,8
Rășini poliuretanice	10,6	32,0
Policarbonați	0,9	1,7
POM	0,5	1,3
ABS	3,0	5,5
Poliamide	1,9	2,8

18 980 mii t, din care 8 920 mii t îngrășăminte pe bază de azot, 1 060 mii t fosfatice, 80 mii t potasice și 7 980 mii t îngrășăminte mixte.

Fibrele textile s-au diversificat ca structură a producției (tabelul 4).

Tabelul 4

STRUCTURA PRODUCȚIEI DE FIBRE TEXTILE ÎN R. P. CHINEZĂ ÎN ANII 1983—1984

	Poliamidice	Poliesterice	Vinilon	Acrilice	Polipropilenice
Producție 1984, t	9 733	17 595	39 805	63 048	1 005
Modificare față de 1983, %	+74	+86,2	+11,9	−1,0	+49,8

Capacitățile de producție realizate între anii 1979—1984 pentru fabricarea fibrelor textile au fost următoarele:

- polieterice 421 700 t/an;
- poliesterice 133 500 t/an;
- acrilbutilice 50 000 t/an;
- acrilice 47 000 t/an;
- polivinilalcool 78 000 t/an;
- fibre vinilice 33 000 t/an;
- vinilidenice 45 000 t/an;
- poliamidice 8 400 t/an;
- sare AH 46 000 t/an;

Din producția de fibre textile, 85% a fost destinată industriei textile proprii.

Chemische Industrie, nr. 3, 1987, p. 20.

G.M.

Produse chimice pentru electrotehnică: circuitele hibride

Producția de circuite hibride (Hybridshaltungen) a reprezentat o valoare de 27 mrd. DM la nivelul întregii producții mondiale, din care, numai cea din S.U.A. a contribuit cu 12 mrd. DM.

În S.U.A., 85% din circuitele hibride sînt folosite în tehnica aviației, telecomunicații, calculatoare și în domeniul militar. În Japonia, principalele utilizări sînt înregistrate în fabricația de radio-televizoare, de automobile, în alte domenii de electronică industrială.

Se apreciază că pînă în anul 1989, producția de circuite hibride va crește cu un ritm mediu anual de 16%.

Printre componentele ce intervin în construcția unui circuit hibrid, se evidențiază și filmele subțiri și groase realizate din diverse materiale chimice; piața acestor tipuri de materiale a reprezentat în anul 1984, numai în S.U.A., 12,5 mrd. DM, din care, cota filmelor subțiri, a fost de 2,3 mrd. DM, iar a celor groase de 10,2 mrd. DM.

Pînă în anul 1990, ritmul de creștere a necesarului de filme subțiri utilizate în fabricarea circuitelor hibride va fi 19,5% fiind dirijat, cu prioritate, către calculatoare și în telecomunicații. La nivelul ambelor tipuri de ciruite hibride (cu filme subțiri și groase), ritmul de creștere a necesarului industrial al acestora pînă în anul 1990 va fi de 16%, volumul producției atingînd, în R. F. Germania, 30,9 mrd. DM.

Circuitele hibride se comercializează în S.U.A. în peste 400 de tipuri, principalii producători/consumatori fiind firmele General Electric, Westinghaus, I.B.M., Boeing etc. Un inventar, simplificat al materialelor ce intră în construcția unui circuit hibrid este redat în tabelul 1.

Tabelul 1

MATERIALE NECESARE REALIZĂRII CIRCUITELOR HIBRIDE

Elementul circuitului	Pasta pentru filmul subțire	Pasta pentru filmul gros
Substrat	aluminiu beriliu	cuarț ferită aluminiu beriliu
Condensator	argint aur cupru aliaje	nichel aluminiu cupru
Rezistență	oxid de ruteniu rutenat de plumb	crom tantal
Izolație	sticlă poliimidă oxid de titan titanat de bariu	bioxid de argint azotură de siliciu oxid de titan
Contacte	aur aluminiu cupru	aur aluminiu cupru

Produsele chimice implicate în fabricarea circuitelor hibride au reprezentat în anul 1984 o valoare globală de 3,6 mrd. DM; valoarea lor totală va crește anual cu 16%, pînă în anul 1989, ajungînd la 7,5 mrd. DM. În totalul costurilor de fabricație al circuitelor hibride, produsele chimice ce se folosesc în proces intervin cu ponderile indicate în tabelul 2.

Tabelul 2

PONDEREA PRODUSELOR CHIMICE UTILIZATE LA FABRICAREA CIRCUITELOR HIBRIDE ÎN VALOAREA TOTALĂ A PRODUSELOR FINITE, mil. D M

Materialul	Valoarea produselor chimice totale utilizate la fabricarea circuitelor hibride, în anul:		Creștere, %/an
	1984	1989	
Substrat	1 800	3 780	16
Paste pentru filmul gros	825	1 890	18
Paste pentru filmul subțire	150	360	19
Rășină pentru încapsulare	276	570	16
Alte produse chimice	480	840	12
Auxiliari chimici diverși	90	180	15
TOTAL	3 621	7 626	16

În același tabel (tabelul 9), se redă și creșterea anuală a valorii componenților chimici în perioada 1984—1989.

Chemische Industrie, nr. 3, 1987, p. 33.

G.M.

Industria de cosmetice în Franța

Industria cosmetică a Franței reprezintă circa 60% din producția țărilor capitaliste în domeniul cosmetic. Exportul francez de produse cosmetice, în ultimii 10 ani, a crescut cu 21%; în 1984/1983 creșterea a fost de 27%, ajungînd la 9,7 mrd. FF.

Exportul de produse cosmetice pe piața țărilor nesocialiste a crescut cu 38%, din acesta, 60% îl formează parfumurile și apa de toaletă. Principalii beneficiari sînt: R. F. Germania (12,6%), S.U.A. (11,1%), și Japonia (39%).

Chemische Technik, 37, nr. 3, 1987, p. 129.

G.M.

tehnico-științifice

Îngrășăminte amestecate în vrac

Tehnica denumită ,,amestecare în vrac'' (Bulkblending) a determinat modificări în evoluția tehnicilor de distribuție a îngrășămintelor chimice, de fabricare a acestora, și, de asemenea, și în domeniul marketingului lor.

Această evoluție este urmarea formării unui sistem economic și eficace de producție a îngrășămintelor amestecate în vrac și de distribuire a lor în S.U.A. Tehnica amestecării în vrac cîștigă în popularitate și în alte țări. Irlanda, de exemplu, a ajuns ca aproximativ 80% din totalul îngrășămintelor chimice comercializate (1 mil. t substanță activă) să fie folosit sub forma îngrășămintelor chimice amestecate în vrac.

În S.U.A., termenul de ,,amestecare în vrac'' este definit, în general, ca ,,amestecare fizică, fără reacții chimice, între două sau mai multe materiale cu proprietăți fertilizante, uscate, pentru a se obține, în final, îngrășăminte chimice, omogene calitativ.

Practica amestecării în vrac a îngrășămintelor chimice a apărut în statul Illinois în anul 1947, cînd 4 instalații de amestecare au fost puse în funcțiune. Amestecurile, sub formă de material brut, cuprindeau sulfatul de amoniu, roca fosfatică și sare potasică, toate în stare pulverulentă, au fost amestecate în vrac și aplicate pe terenurile agricole, direct din camion, prin intermediul instalațiilor de împrăștiat calcar.

În următorii 10 ani, consumul de îngrășăminte chimice amestecate, s-a triplat în S.U.A., îndeosebi în zonele cerealiere, ceea ce a avut ca urmare și creșterea cererilor de servicii pentru fermieri. Dezvoltarea amestecării în vrac nu a fost lipsită de anumite dificultăți apărute în legătură cu fenomenul de segregare și cu proprietățile de vehiculare mai slabe ale acestor sortimente; dificultăți apar, mai ales, cînd sînt amestecate substanțe pulverulente cu substanțe granulate.

La mijlocul anilor '60 a fost studiată compatibilitatea componenților, în procesul de amestecare, stabilindu-se, de pildă, incompatibilitatea amestecării ureei în aceste condiții, cu superfosfatul și cu azotatul de amoniu.

Pe piața îngrășămintelor chimice amestecate în vrac, în S.U.A., funcționează aproximativ 5 000 de instalații de mici dimensiuni, a căror capacitate medie de producție este de 3 000 t/an.

În cele mai multe cazuri, utilizarea îngrășămintelor amestecate în vrac este asociată cu servicii către fermieri, ca de exemplu aplicarea substanțelor fertilizante în funcție de cerințele impuse de natura recoltei și de compoziția chimică a solului.

În Irlanda dinamica producției de îngrășăminte chimice amestecate în vrac a fost următoarea:

— 1970 ... 11% din totalul îngrășămintelor chimice folosite în țară, sau 596 000 t;
— 1975 ... 34%, sau 660 000 t;
— 1980 ... 64%, sau 926 000 t;
— 1986 ... 80%, sau 955 000 t.

Definiția amestecării în vrac, valabilă în Irlanda este următoarea: ,,o amestecare fizică, fără reacții chimice, între doi sau mai mulți componenți, chiar sub formă granulată, a materialelor (componenți nutritivi sau materiale intermediare), inclusiv a materialelor mărunțite și sitate precum sărurile de potasiu, pentru a produce îngrășăminte chimice complexe cu 2 sau 3 componenți, amestecurile corespunzînd standardelor de formulare''.

Consumul de îngrășăminte chimice din Irlanda este de aproximativ 1,6 mil. t s.a / an, tot acest consum fiind condiționat sub formă de granule, din care 600 000 t (sau 38%) conține în special azot sub formă de CAN (calciu-amoniu/nitrat / uree) conform datelor din tabelul 1.

Tabelul 1

UTILIZAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE ÎN IRLANDA, ÎN ANUL 1985/1986, mii t s.a.

Produsul	Consum în 1985/1986
Compounduri și amestecuri, total	955
din care,	
— PK (binare)	230
— NPK (cu 20% N)	435
— NPK (peste 20% N)	290
Îngrășăminte concentrate, total	615
din care,	
— azotoase	189
Total îngrășăminte azotoase	323
din care,	
— P_2O_5	133
— K_2O	174

Compoundurile amestecate (955 mii t s.a.) sînt constituite din amestecurile binare (fără azot), sortimente tip NPK cu conținut sub 20% N și peste 20% N. Formulările standardizate, în număr de 8, acoperă peste 90% din totalul compoundurilor utilizate; restul de 10% este format, în special, de tipuri de NPK cu conținut de sulf și potasiu, utilizate la culturile de roșii. Se produc și alte sortimente cu microelemente ca bor etc.

Amestecarea îngrășămintelor chimice în vrac, în Irlanda, a început să se practice în ultimii ani ai deceniului '60, cînd amestecarea sărurilor de potasiu, mă-

cinate şi sitate, cu triplusuperfosfat granulat (TSP) pentru a se obţine sortimente de tipul PK s-a dovedit a fi o tehnică eficace economic, fără probleme de coroziune şi poluare a mediului, probleme ce apar şi sînt dificil de rezolvat, în cazul granulării industriale a materialelor pulverulente.

Firma Grassland Fertilizers Ltd., care a început, în anul 1964, să obţină compounduri prin amestecarea substanţelor fertilizante sub formă de pulberi (sulfat de amoniu, S.S.P., săruri de potasiu), a construit o instalaţie de mici dimensiuni de granulare cu ajutorul aburului a substanţelor fertilizante uscate, crezîndu-se că amestecurile pulverulente nu vor mai fi solicitate de fermieri, în viitor.

Creşterea cererii ulterioare de îngrăşăminte granulate de înaltă calitate a determinat această firmă să-şi dezvolte tehnica producerii îngrăşămintelor chimice granulate de tip NPK. Tehnica se bazează pe o granulare simplă a sării de potasiu standardizate cu sulfat de amoniu şi S.S.P. pulverulent, pentru a rezulta, în final, un îngrăşămînt chimic cu conţinut redus de azot, fosfor, dar ridicat în potasiu, şi care poate fi, în continuare, amestecat cu M.A.P., D.A.P., sau NP sub formă de granule.

Acest amestec final este compatibil cu îngrăşăminte chimice compoundate de înaltă concentraţie, care au început a fi produse în Irlanda la mijlocul anilor '60.

În timpul crizei energetice de la mijlocul anilor '70, au avut loc modificări în industria producerii îngrăşămintelor chimice amestecate, în prezent rămînînd 8 instalaţii de amestecare, fiecare cu o capacitate anuală de producţie de 50—250 000 t/an. Aceste instalaţii sînt operate de 6 companii, trei dintre acestea acoperind 70% din necesarul pieţei de îngrăşăminte chimice.

Produsele finite sînt, de cele mai multe ori, de tip standardizat. Materialele ce intră în procesul de amestecare (toate sub formă granulată) sînt următoarele:

— fosfaţi de amoniu: DAP / MAP;
— superfosfaţi: TSP, SSP;
— fosfaţi, nitraţi de amoniu: 30—10—0 20—14—0 etc.;
— potasiu (mărunţit şi sitat): MOP/SOP;
— uree granulată;
— microelemente: bor.

Problemele de segregare fizică au loc îndeosebi atunci cînd sînt amestecate materiale cu dimensiuni standardizate după norme din S.U.A. (de pildă, TSP, DAP cu dimensiunea granulelor de 2 mm) cu materiale cu dimensiuni standardizate după norme europene sau nord-africane (dimensiunea granulelor de 2,8—3,0 mm), ceea ce duce la ideea unei opţiuni pentru import, cunoscînd faptul că Irlanda importă toţi componenţii, exclusiv CAN, care se produce în ţară.

În Europa Occidentală, nu se poate găsi o definiţie pentru îngrăşămintele amestecate; denumirea cea mai răspîndită fiind aceea de „amestecuri industriale care se ambalează, se paletizează, şi se distribuie după tehnica convenţională".

În Europa Occidentală se comercializează un amestec brut de materiale diferit condiţionate (granule, pulberi) destinat, în special, culturilor de sfeclă de zahăr. Serviciile oferite de furnizori fermierilor au un conţinut similar celor din S.U.A.

In tehnica amestecării în vrac, sînt studiate caracteristicile fizice ale componenţilor, dimensiunea particulelor, curgerea materialelor, conţinutul de umiditate etc., care interesează compatibilitatea componenţilor şi calitatea finală a produsului.

La mijlocul anilor '70, ca urmare a crizei energetice şi a preţului ridicat al rocii fosfatice, în Anglia s-a trecut la tehnica amestecării în vrac a îngrăşămintelor chimice, practică menţinută şi amplificată ulterior. A contribuit la aceasta şi cererea, din ce în ce mai susţinută, de îngrăşăminte de tipul PK cu conţinut redus de N, indicate pentru cultura cerealelor de iarnă, sortimente uşor de obţinut prin tehnica amestecării în vrac.

Cantitatea de îngrăşăminte chimice amestecate în vrac, în Anglia, a ajuns la circa 800—1000 mii t/an, sau 25—30% din cantitatea vehiculată pe piaţa care, pe total, reprezintă 3,5 mil. t/an compounduri. Există în Anglia aproximativ 40 de instalaţii de amestecare ce produc anual 5—200 mii t/an fiecare.

În Italia, funcţionează aproape 10 instalaţii de amestecare, ce produc 300 mii t/an îngrăşăminte amestecate, sau 12% din totalul anual de 2,5 mil. t îngrăşăminte chimice comercializate în ţară; diferenţa este împărţită între mai mulţi producători ale căror capacităţi de producţie variază între 5 000 şi 20 000 t/an, acoperind necesităţile zonale.

În Franţa există o piaţă de mari dimensiuni, consumînd 15 mil. t îngrăşăminte chimice anual, din care 50% sub formă de îngrăşăminte concentrate, îndeosebi sub formă de azot. Din consumul anual de substanţe fertilizante, 500—600 000 t, sau 8% sînt îngrăşăminte amestecate; consumul de compounduri totalizează 7,5 mil. t.

În ţară funcţionează aproximativ 200 de instalaţii de amestecare, cele mai multe amplasate în regiunile paralele cu coasta Atlanticului, ceea ce facilitează importul componenţilor fosfatici prin porturile din zonă. Aceşti componenţi sînt amestecaţi cu sărurile de potasiu din depozitele locale, rezultînd astfel formulări adaptate la nevoile agriculturii din zonă şi care justifică tehnica amestecării în vrac. Instalaţiile franceze de amestecare în vrac sînt de dimensiuni mici (3 000 t/an), simple tehnologic, a căror viabilitate depinde esenţial de existenţa furnizorilor de componenţi fosfatici (TSP şi DAP). Produsele acestor instalaţii, cunoscute sub denumirea de PK, reprezintă o cantitate anuală de aproximativ 3 mil. t, cu tendinţă de creştere. Condiţionarea cea mai frecventă este sub formă de granule.

În R.F. Germania se consumă anual 9 mil. t îngrăşăminte chimice, din care 4,5. mil. t (50%) sînt de tip concentrat, cele mai multe cu azot. Sortul de îngrăşăminte amestecate — 100 000 t — reprezintă numai 2% din totalul anual al pieţei de compounduri, care este de 4,5 mil t. Sistemul de amestecare în vrac a apărut relativ tîrziu, către finele anilor '70, ca urmare a cerinţelor locale. Producătorii principali au realizat o reţea eficace de distribuire şi marketing. Sînt în funcţiune 60 de instalaţii de amestecare, fiecare avînd o capacitate anuală de 1 500 t. Instalaţiile de amestecare în vrac sînt amplasate, în special, în Saxonia Inferioară şi în Bavaria, unde fermierii solicită formulări speciale, în funcţie de calitatea solului şi complementar utilizării îngrăşămintelor organice naturale.

Toate amestecurile sînt produse conform cererii şi sînt livrate direct către fermieri, în cadrul unor forme de servicii similare celor existente în S.U.A. şi Franţa.

Tendinţe. Este evidentă dezvoltarea tehnicilor de amestecare în vrac în unităţi amplasate în zona vicinală porturilor maritime care facilitează, astfel, aprovizionarea componenţilor fosfatici necesari formulării unor compoziţii în funcţie de particularitatea cererii fiecărui fermier (natura recoltei, calitatea solului etc).

Pe de altă parte, ţările bogate în resurse naturale (gaz metan, rocă fosfatică şi potasică) caută să concentreze aceşti componenţi, fertilizanţi, printr-o prelucrare industrială avansată, pentru ca, astfel, să obţină o valoare adăugată mai mare, tendinţă evidentă atît în ţările în curs de dezvoltare cît şi în ţările din Europa de Est.

Tehnica amestecării în vrac poate folosi substanţele concentrate, pentru a obţine îngrăşăminte chimice cu compoziţie adecvată fermelor din zonă, sau poate ocoli utilizarea componenţilor concentraţi (mai scumpi), înlocuindu-i cu substanţe mai ieftine, asigurînd astfel necesarul de îngrăşăminte chimice al agriculturii.

Îngrăşămintele amestecate în vrac (mai ales în S.U.A.) au cucerit rapid segmente de piaţă, preţul mai redus decît al îngrăşămintelor chimice convenţional fabricate fiind unul din principalele avantaje ale acestei tehnici.

În ţările Europei Occidentale, îngrăşămintele amestecate în vrac permit obţinerea unei eficienţe economice în agricultură deosebit de importantă în condiţiile existenţei unui surplus de produse agricole şi a reducerii subsidiilor guvernamentale acordate fermierilor.

În perspectivă, necesarul de îngrăşăminte chimice trebuie privit în legătură cu preţul produselor agricole şi cu preţul îngrăşămintelor; comparaţia se arată avantajoasă promovării noului procedeu de condiţionare-formulare a îngrăşămintelor chimice.

În prezent, tehnica amestecării în vrac este aplicată în marea industrie a îngrăşămintelor chimice la realizarea unor „produse finite" care sînt amestecate după o reţetă de interes local; este de aşteptat ca, în viitor, marea industrie să producă „intermediari" care să poată fi transformaţi, prin tehnica amestecării în vrac, în produse finite. Acum, amestecarea în vrac îndeplineşte mai mult o funcţie de distribuţie, ea neintrînd în competiţie cu marea producţie de îngrăşăminte chimice; acest rol de „asamblare" a unor produse ale marii industrii cu nevoile locale ar putea să se schimbe în viitor.

Fertilizer International, nr. 242, 15 ian., 1987, p. 22.

G.M.

Perfecţionări în fabricaţia acidului azotic

Ultimele procedee de fabricare a acidului azotic prin oxidarea amoniacului se desfăşoară la presiunea atmosferică, introducerea în practică a acestor procedee fiind uşurată de utilizarea în construcţia echipamentelor a gresiei antiacide şi a oţelului inoxidabil.

Este adevărat că procedeul la înaltă presiune prezenta unele avantaje în exploatare, ca reducerea dimensiunilor instalaţiei, a cheltuielilor de investiţii, creşterea concentraţiei acidului azotic rezultat dar, tot atît de adevărat este şi faptul că procedeul de sinteză la presiune ridicată favorizează apariţia şi desfăşurarea unor reacţii secundare. Din acest ultim motiv, instalaţiile noi se realizează la presiunea atmosferică, instalaţiile vechi rămînînd să fie operate la presiunea ridicată.

Instalaţiile de acid azotic se bazează pe reacţia de oxidare în fază gazoasă a amoniacului cu aer, în prezenţa unui catalizator heterogen (de obicei aliaje ale platinei); se formează un oxid de azot (NO), care este oxidat, în continuare, la NO_2, absorbit în apă şi rezultă, în final, acid azotic, după reacţia generală:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightleftarrows 4\ NO + 6\ H_2O$$

Randamentul reacţiei de oxidare depinde de temperatură şi de geometria catalizatorului: la creşterea temperaturii se atinge un randament maxim de transformare, după care are loc degradarea oxidului de azot. În faza următoare, de oxidare a NO la NO_2 ($2NO + O_2 \rightleftarrows 2\ NO_2$), o parte din NO_2 se dimerizează la N_2O_4, ajungîndu-se la un echilibru al celor două reacţii de oxidare.

Creşterea presiunii favorizează formarea N_2O_4 în timp ce creşterea temperaturii deplasează echilibrul reacţiei către formarea NO_2 în amestecul final.

Formarea acidului azotic este urmarea reacţiilor:

$$3\ NO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\ HNO_3 + NO$$

$$3\ N_2O_4 + 2\ H_2O \rightleftarrows 4\ HNO_3 + 2\ NO$$

Faza critică a reacţiei de obţinere a HNO_3 este atribuită absorbţiei în apă a N_2O_4. Absorbţia celor două tipuri de oxizi de azot este uşurată de creşterea presiunii de operare şi este relativ independentă de temperatură; creşterea temperaturii duce la inversarea sensului reacţiei de dimerizare. Monoxidul de azot rezultat în urma procesului de absorbţie în apă a NO_2 şi N_2O_4 este recirculat în proces. Rezultă, din cele prezentate, că procesul de formare a HNO_3 include, ca normale, două regimuri de presiune: o presiune joasă, în faza de formare a oxidului de azot şi o presiune înaltă în faza de absorbţie şi formare a acidului azotic. Ca evoluţie istorică, instalaţiile industriale de HNO_3 au fost proiectate să funcţioneze la presiunea de 4—6 atm.; a contribuit la stabilirea acestui regim şi costul redus al energiei electrice.

Combinaţiile între regimurile de presiune în cele două faze tehnologice principale au apărut în ultimii ani în tehnica fabricării acidului azotic; în continuare, se prezintă instalaţiile ce funcţionează cu regimuri diferite de presiune, toate avînd la bază procedee dezvoltate de firma Uhde GmbH din R. F. Germană.

Presiune medie unică în ambele faze tehnologice. Aerul comprimat la 4—6 atm., prin intermediul unui compresor-turbină cu abur este amestecat cu NH_3 vaporizat, preîncălzit înainte de a fi alimentat în arzătorul de formare a oxidului de azot, în prezenţa catalizatorului cu 90% Pt + 10% Rh. Căldura rezultată la oxidarea NH_3 este utilizată, sub formă de abur, la antrenarea compresorului de aer.

Faza de absorbţie funcţionează, evident, la aceeaşi presiune, emisia de gaz rezidual (NO_x) poate fi redusă pînă la concentraţia de 500 p.p.m., dar pentru a atinge limita actuală impusă de reglementări guvernamentale (200 p.p.m.) este necesară reducerea catalitică a efluentului de abgaze.

Presiune medie, diferenţiată în cele două faze tehnologice. Faza de combustie a NH_3 este similară cu cea din procesul ce funcţionează la o presiune medie, unică, descrisă anterior. După răcire, gazele ce conţin NO sînt comprimate cu un compresor radial, pînă la presiunea de absorbţie de 10—14 atm. Abgazele conţin sub 200 p.p.m. NO_x fără a fi necesară tratarea ulterioară a acestora, înaintea eliminării în atmosferă.

Presiune înaltă, unică în cele două faze tehnologice. Presiunea se menţine între 8—10 atm., concentraţia finală a HNO_3 este mai ridicată decît în procedeele descrise anterior; concentraţia emisiei de NO_x în atmosferă se menţine sub 200 p.p.m., dar sînt posibilităţi de reducere, în continuare, prin creşterea timpului de absorbţie.

Tendinţe în proiectare. Din cauza impunerii unei anumite concentraţii emisiilor de NO_x în atmosferă, procesele industriale trebuie să se adapteze, fie perfecţionîndu-şi întreg fluxul tehnologic, fie prin prelucrarea suplimentară a abgazelor. Concentraţia admisă în prezent pentru NO_x eliminat în atmosferă este de 230 p.p.m., în S.U.A. şi 220 p.p.m., în Olanda.

Un alt criteriu de dirijare a noutăţilor în proiectare este necesitatea recuperării pierderilor de catalizator de platină. În timpul combustiei NH_3, o parte din catalizator se volatilizează şi pătrunde în fluxul gazos; pierderile sînt însemnate şi, în prezent, toate instalaţiile industriale includ şi faza recuperării platinei.

Recuperarea energiei din proces este un alt criteriu, esenţial, de reconsiderare a proiectării energetice a instalaţiilor vechi şi noi de sinteză a HNO_3. Reacţiile ce se desfăşoară în procesul de sinteză sînt puternic exoterme, căldura lor putînd fi transformată în abur, energie electrică sau în ambele: o parte din această energie recuperată este folosită intern, în instalaţie, iar restul se livrează în exterior. Cantitatea totală de energie recuperată, schemele de recuperare folosite, tipul vectorilor energetici obţinuţi sînt caracteristici dinstincte ale fiecărei licenţe de proces.

Prelucrarea abgazelor. Sînt dezvoltate 4 metode principale de reducere a cantităţii de NO_x descărcate în atmosferă, şi anume:

— extinderea procedeului de absorbţie. Tehnica presupune absorbţia unor volume mai mari de gaz la temperatură redusă, dar cu acceptarea creşterii dimensiunilor instalaţiei (ca dezavantaj), a costurilor de fabricaţie şi a creşterii cheltuielilor de investiţii. Cînd concentraţia NO_x este de ordinul a 2 500—3 000 p.p.m., efluentul poate fi introdus într-o instalaţie de concentrare a NO_x în scopul reciclării în procesul de sinteză a HNO_3: o asemenea schemă tehnologică este aplicată în procedeul Bolme oferit de firma licenţiatoare Humphrey & Glasgow Ltd. din Anglia;

— absorbţia NO_x pe un pat fix, solid poate fi o soluţie la problema reducerii concentraţiei de noxe descărcate în atmosferă, dar procedeul nu a fost suficient demonstrat industrial: utilizarea sitelor moleculare (procedeul Pura-Siv-N al lui Union Carbide-S.U.A.) nu este atractiv, fiind costisitor.

A fost dezvoltat şi un procedeu umed de absorbţie, în care adsorbantul de tip carbonatat este pulverizat cu ajutorul apei. Ca soluţie adsorbantă, se poate recurge şi la o soluţie diluată de HNO_3. Acest procedeu aparţine firmei COFAZ din Franţa şi este aplicat în 3 instalaţii industriale ce funcţionează la o singură treaptă de presiune ridicată.

— spălarea în scruber: utilizarea unei soluţii de NaOH sau a unei soluţii amoniacale pare o rezolvare simplă a prelucrării abgazelor; în acest caz, subprodusele obţinute de la faza de prelucrare a abgazelor pot fi comercializate (compuşi ai amoniului) sau pot fi reprelucrate în instalaţia de sinteză a acidului azotic. Procedeul schiţat este larg utilizat în industrie;

– reducerea catalitică este un procedeu răspîndit în instalaţiile de fabricare a acidului azotic. Constă, în esenţă, în adăugarea unui combustibil la efluentul gazos, care reacţionează cu oxigenul conţinut în moleculele de NO_x, ducînd, în final, la transformarea acestuia în azot. Reacţia de reducere a NO_x are loc în prezenţa unui catalizator. Drept combustibil, poate fi folosit amoniacul. Catalizatorii sînt de tip Pt, V_2O_5, oxizi de fier, Ti. Un exces de combustibil dă garanţia desfăşurării reacţiei complete de reducere a NO_x. Din păcate, apar şi produşi nedoriţi, ca urmare a unor reacţii secundare de tipul CO,HCN.

Recuperarea platinei. Atît platina cît şi rhodiul sînt pierdute, constant, în timpul oxidării NH_3. Costul pierderilor de catalizator variază cu tipul tehnologiei utilizate şi se situează în jurul limitei de 1,7–3,9 dolari/t de HNO_3 100%; în general, pierderile cresc cu creşterea presiunii. Pentru evitarea lor, este obligatorie instalarea unei faze de recuperare, amplasată pe fluxul tehnologic al sintezei HNO_3. Cel mai simplu şi mai vechi procedeu este utilizarea unor filtre mecanice (vată de sticlă sau vată minerală) amplasate la o anumită distanţă faţă de reactorul cu catalizator, filtre ce reuşesc să reţină materialele antrenate din reactor. Sistemul de filtrare se caracterizează printr-o cădere de presiune mare, din această cauză tinde să fie folosit numai în instalaţiile ce funcţionează la presiune înaltă.

Alte sisteme de filtrare recurg la folosirea inelelor Rashing, bulgări de CaO, marmură mărunţită.

Dezvoltarea şi introducerea sistemului cu capcană de Pd—Au a reprezentat un progres în recuperarea catalizatorilor de Pt. O asemenea capcană este deosebit de eficace atunci cînd catalizatorul pierdut se găseşte în fază de vapori: Pt şi Rh volatilizaţi formează un aliaj cu sita de Pd–Au reţinîndu-se astfel, ceea ce se denumeşte sistem „capcană". Catalizatorii volatili pătrund prin difuziune în interiorul sitei, formînd o soluţie solidă; din aceasta ei, se separă ulterior prin rafinare.

Proiecte de instalaţii industriale de sinteză a HNO_3. Principiile de producere industrială a HNO_3 nu s-au schimbat în ultimii 5 ani; proiectarea s-a adaptat cerinţei de perfecţionare a procesului. Astfel, modificarea presiunii sistemului a dus la reproiectarea energetică a procesului, în sensul optimizării consumului tehnologic.

Tehnologiile comercializate se diferenţiază prin perfecţionări de mică anvergură, care vor fi reliefate în continuare:

– *procedeul Espindesa* – Spania a fost conceput pentru instalaţiile ce funcţionează cu o singură treaptă de presiune înaltă, prima asemenea instalaţie fiind pusă în funcţiune în anul 1972. Recent, firma a proiectat procedeul la medie presiune. În procedeul ce se desfăşoară la presiune înaltă, se foloseşte aer comprimat la 8,5 atm.; randamentul de conversie a NH_3 la NO_x este de 96%, la o temperatură de reacţie de 920°C. Căldura de reacţie este recuperată ca abur supraîncălzit, care este folosit, parţial, la antrenarea turbocompresorului şi restul este livrat în exteriorul instalaţiei.

După absorbţia NO_2 în apă, abgazele au presiunea de 7 atm., se reîncălzesc la 450°C şi expandează într-o turbină cu gaz, unde 70% din energie se recuperează; în atmosferă, se descarcă abgazele cu conţinut de NO_x de 200–300 p.p.m.

Firma Espindesa oferă şi un proces pentru reducerea catalitică a NO_x cu NH_3. În anul 1986, au fost puse în funcţiune două unităţi noi de sinteză a acidului azotic: una pentru firma Enfersa, în Spania, unde concentraţia NO_x din abgaze este redusă de la 3 500 p.p.m. la 300 p.p.m. la o capacitate de producţie a instalaţiei industriale de 330 t/zi HNO_3 şi o altă instalaţie, pentru firma Rashtriya Chemicals & Fertilizers Ltd. din India, unde concentraţia NO_x se reduce de la 1 000 p.p.m. la 130 p.p.m., capacitatea instalaţiei industriale fiind de 2×330 t/zi HNO_3;

– *procedeul Grande Paroisse*, al firmei Société Chimique de la Grande Paroisse-Paris se desfăşoară în toate variantele de presiune. Firma este cunoscută în domeniul fabricării HNO_3 prin instalaţiile industriale de mare capacitate: în anul 1964, a instalat o capacitate de 925 t/zi HNO_3 pe o platformă industrială din R. D. Germană, în perioada cînd capacităţile uzuale erau de 150–220 t/zi. Anul trecut, la Sluiskil, în Olanda, după procedeul firmei franceze a fost pusă în funcţiune o instalaţie cu capacitatea de 1 800 t/zi ce funcţionează la presiune medie-înaltă. Combustia NH_3 se desfăşoară la presiune de 5 bari, iar absorbţia la 11 bari. Combustia are loc la temperatura de 890°C, după care temperatura se reduce la 155°C, prilej din care rezultă 700 kg abur recuperat la 1 t HNO_3 produs (100% concentraţie). După comprimarea gazului, acesta se răceşte din nou, după care este trimis la coloana de absorbţie, care are înălţimea de 80 m; coloane este prevăzută cu talere cu sită.

Acidul azotic rezultat, ca produs finit are concentraţia de 60%. Abgazele conţin 100 p.p.m. NO_x, încadrîndu-se în prevederile din R. F. Germania, care limitează la 220 p.p.m. concentraţia emisiilor de NO_x în atmosferă. Instalaţia de HNO_3 de la VEB Stickstoffwerk Piestenz – Rostock din R. D. Germană prezintă performanţa unei concentraţii a NO_x din abgaze de 80 p.p.m. concentraţie rezultată direct din faza de absorbţie. La o altă instalaţie, amplasată în Cubatao Brazilia, printr-un procedeu de sinteză a HNO_3 la joasă presiune, abgazele conţin 50 p.p.m. NO_x;

– *procedeul IPROCHIM* din România se desfăşoară în două trepte de presiune: 3–4 atm. la faza de combustie şi 11 atm. la faza de absorbţie. Din energia gazelor de ardere (temperatura 860°C) se obţine abur de 41 atm. şi 450°C trimis la antrenarea turbinei compresorului şi excedentul se livrează în exterior. Prin acest procedeu, se obţine HNO_3 cu concentraţia de 65%; abgazele, după expandare şi recuperarea parţială a energiei încorporate, conţin 100 p.p.m. NO_x. Procedeul este utilizat recent într-o instalaţie de 820 t/zi HNO_3 amplasată în zona Făgăraşului; următoarea instalaţie este în construcţie la Năvodari;

– *Procedeul Rhône-Poulenc* se poate desfăşura atît la medie presiune, cît şi la medie – înaltă presiune. Regimul presiunilor este de 4–6 bari, pentru faza de medie presiune şi 13 bari pentru faza de înaltă presiune.

Firma Rhône-Poulenc a desfăşurat cercetări fundamentale privind procesul de absorbţie a NO_2. S-a constatat, cu acest prilej, că faza critică a procedeului de absorbţie este oxidarea acidului intermediar HNO_2 produs în fază lichidă, reacţia totală a formării HNO_3 fiind suma următoarelor două reacţii.

$$H_2O + NO + NO_2 \rightleftharpoons 2\,HNO_2$$

$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons 4/3\,NO + 2/3H_2O \rightleftharpoons 2/3\,HNO_3$$

Pornind de la o asemenea observaţie, firma franceză a brevetat procedeul controlului produsului intermediar HNO_2 cu ajutorul oxigenului din aer, conform reacţiei:

$$HNO_2 + 1/2\,O_2 \rightleftharpoons HNO_3$$

Prin utilizarea acestui procedeu, se reduce înălţimea coloanei de absorbţie de la 50 la 35 m;

– *procedeul D. M. Weatherly – S.U.A.* funcţionează la înaltă presiune în ambele faze tehnologice. Caracteristica esenţială a acestui procedeu este conceperea verticală a fluxului întregii instalaţii, ceea ce permite curgerea gravimetrică a lichidelor din proces; regimul presiunii este de 12,7 şi 14,8 bari în cele două faze tehnologice.

Căldura de reacţie este valorificată sub formă de abur de 6 bari, sub formă saturată şi supraîncălzit.

Abgazele, după detentă pentru recuperarea energiei reziduale, conţin sub 1,5 kg NO_x (ca NO_2) la 1 t HNO_3 100%;

– *procedeul Uhde GmbH* se caracterizează prin comercializarea diferitelor variante de regimuri de presiuni de operare, cel mai răspîndit rămînînd procedeul de medie presiune în ambele faze. Acest regim minimizează pierderile de catalizator şi de NO_x în abgaze (sub 150 p.p.m. NO_x). Firma Uhde poate oferi şi sistemul BASF pentru reducerea catalitică selectivă a NO_x din abgaze cu ajutorul NH_3.

Caracteristic fazei de reacţie este unitatea compactă de ardere a NH_3 şi de generare a aburului într-un boiler inclus unităţii de combustie a NH_3.

Firma Uhde a elaborat un model matematic care permite determinarea condiţiilor optime de operare în cazul varierii mărimii unor parametri ai instalaţiei. Un avantaj principal al acestei optimizări îl constituie consumul redus de energie.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 32.

G.M.

tehnico-ştiinţifice

Eliminarea deşeurilor toxice cu ajutorul plasmei

Tehnologia de tratare a deşeurilor toxice, care utilizează plasma, permite să se atingă temperaturi ridicate, necesare distrugerii, în completă securitate, a numeroase deşeuri organice lichide, printre care policlorbifenilul, dioxinele şi hidrocarburile. Acest procedeu s-ar putea aplica în viitor şi la armele chimice şi biologice, precum şi la alte tipuri de deşeuri. El a fost pus la punct de societatea Pyrolysis Inc. din Canada în cadrul unui program al Ministerului de Protecţie a Mediului Înconjurător al statului New-York.

Procedeul utilizează un calumel cu plasmă Westinghouse, care este capabil să atingă temperaturi de peste 5 000°C; deşeurile toxice sînt introduse printr-o conductă de alimentare la descărcarea arcului cu plasmă, unde sînt atomizate. Ele trec apoi într-o cameră de reacţie principală, unde se recombină sub formă de compuşi netoxici.

Un echipament mobil cu plasmă (capacitatea de alimentare 4 kg/min, puterea 350 kW) permite să se distrugă pe loc deşeurile chimice, fără o cheltuială prea mare şi fără să existe riscurile legate de transportul şi eliminarea acestor deşeuri.

Tot materialul necesar pentru acest procedeu de tratare şi pentru controlul său pot intra într-o semiremorcă cu o lungime de 13,75 m.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 138.

L.B.

Membrană pentru recuperarea hidrogenului

Societatea Du Pont de Nemours a pus la punct un sistem de membrane de separare care permit să se recupereze hidrogenul, care este apoi reciclat în sistemele de tratare din rafinării şi din industria petrochimică. Cu acest sistem costul poate fi redus cu aproximativ 25%, în raport cu tehnologiile existente. Hidrogenul recuperat este utilizat, de exemplu, pentru desulfurarea ţiţeiului brut cu conţinut mare de sulf, sau pentru producerea amoniacului şi metanolului. Acest procedeu se utilizează industrial din anul 1985 într-o instalaţie-pilot din cadrul rafinăriei Conoco din Ponta City şi se întrebuinţează un nou tip de membrane din fibre goale din poliamidă aromatică, care separă selectiv gazele. Aceste sisteme noi din fibre goale, cu o lungime de 4 m şi un diametru de 30 cm, pot conţine mai multe milioane de fibre corespunzînd la o membrană cu o suprafaţă totală de mai multe sute de metri pătraţi. Ele oferă toate avantajeze recunoscute membranelor, investiţii iniţiale mici, cheltuieli de exploatare mici, fiabilitate şi suplete în concepţie, permiţînd să se adapteze la o gamă largă de capacităţi de producţie.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 147.

L.B.

Producerea unui îngrăşământ cu potasiu din ortoclaz

În Brazilia s-au făcut cercetări pentru recuperarea potasiului din alte minerale care conţin şi potasiu, cum este ortoclazul. Acesta este un feldspat de potasiu $KAlSi_3O_8$ care are un conţinut de aproximativ 13% K_2O; el conţine, de asemenea, cantităţi mici de sericită.

În procedeul pus la punct la Universitatea din Sao Paulo, ortoclazul este convertit în kalsilit $KAlSiO_4$, al cărui conţinut în K_2O este de 25%. Prin acest procedeu, ortoclazul este întîi măcinat şi apoi alimentat într-o autoclavă împreună cu abur şi cu un amestec de hidroxid de potasiu şi hidroxid de sodiu, care dizolvă silicea în exces din rocă. După filtrarea materialului solid, care este kalisilit, acesta este spălat şi uscat. Între timp se adaugă carbonat de calciu la filtrat, pentru a precipita silicatul de calciu şi a se regenera soluţia de hidroxid de sodiu şi potasiu. Silicatul de calciu ($CaSiO_3$) este îndepărtat ca un produs secundar.

Conversia ortoclazului în kalsilit s-a obţinut în 4 h, la o temperatură de 180°C. Recuperarea hidroxidului de sodiu şi de potasiu a fost de 95%.

Necesarul de materii prime a fost următorul (t/t produs): ortoclaz 1,35, hidroxid de potasiu 0,05, hidroxid de sodiu 0,05, apă 0,95, carbonat de calciu 0,4. Kalsilitul obţinut are un conţinut de 25% K_2O şi pare să fie un bun îngrăşământ. Calităţile lui pot fi îmbunătăţite prin amestecare cu alte îngrăşăminte.

Phosphorus and Potassium, nr. 147, 1987, p. 39.

L.B.

Diglicerină „cu concentraţie mare"

Fabricarea diglicerinei, eter -bis-(2,3-dihidroxipropil) a fost pusă la punct de societatea Solvay printr-un procedeu de sinteză special, care nu produce, practic, decît produsul de condensare liniară cu concentraţie mare (în locul procedeului clasic de condensare catalitică a glicerinei). Produsele de condensare ciclică, inevitabilă în alte procedee, nu sînt prezente decît sub formă de urme în diglicerida „cu concentraţie mare". În plus, în sintezele ulterioare, de exemplu pentru obţinerea esterilor acizilor graşi, ea oferă avantajul de a nu forma decît o fracţiune extrem de slabă de produse nedorite. Diglicerina „cu concentraţie mare" este un lichid siropos, limpede şi incolor. Este mai puţin higroscopică şi mai puţin inflamabilă decît glicerina. Încălzită la peste 100°C şi în prezenţa oxigenului din aer, ea manifestă o stabilitate superioară celei a glicerinei. Diglicerina „de concentraţie mare" arde fără a lăsa cenuşă şi nu este toxică. În fine, ea este miscibilă în orice proporţie cu apa şi etanolul.

Diglicerina şi derivaţii săi, în special, esterii săi cu acizi graşi, au utilizări variate, de la producerea antistaticelor la extracţia zahărului. Esterii cu acizi graşi ai diglicerinei, datorită caracterului lor atît hidrofilic cît şi lipofilic, se utilizează ca emulsifianţi în industria alimentară, farmaceutică, cosmetică, materialelor plastice şi lubrifianţilor.

Informations Chimie, nr. 277, 1986, p. 199.

L.B.

Un aditiv pentru detergenţi cu un conţinut redus de fosfaţi

Societatea Degussa a pus la punct un produs Degapas 4 104 N, care este un aditiv anionic pentru detergenţi cu un conţinut redus de fosfaţi sau fără fosfaţi. Utilizat cu Wessalith (Zeolit A), el înlocuieşte fosfatul; ameliorează puterea detergentă secundară, diminuînd incrustaţiile şi, deci, virarea spre gri a lenjeriei.

Acest produs este o sare de sodiu a unui polimer al acidului acrilic cu masă moleculară medie. El menţine sărurile, cum sînt carbonatul sau fosfatul de calciu, în soluţie, sub formă coloidală şi dispersează particulele de anti-redepunere a băilor de spălare.

Informations Chimie nr. 275, 1986, p. 138.

L.B

• cooperare - dezvoltare

Conversia instalaţiei de acid fosforic de la New Brunswick, Canada, a societăţii Belledune Fertilizer, la procedeul Norsk Hydro cu semihidrat a fost terminată. Instalaţia originală a fost proiectată să utilizeze procedeul cu dihidrat şi să producă acid fosforic cu o concentraţie de 30% P_2O_5, care era apoi concentrat, pentru a fi utilizat la fabricarea DAP. Instalaţia reamenajată produce 500 t/zi P_2O_5 cu o concentraţie de 40%. Avantajul principal al actualei instalaţii constă în faptul că nu se mai utilizează aburul pentru concentrarea acidului de la 30 la 40%, ceea ce reprezintă o economie de energie.

Phospours and Potassium, nr. 147, 1987, p. 12

L.B.

În Lituania, U.R.S.S., sînt în curs lucrările de construire a unei instalaţii de acid sulfuric, cu o capacitate de 495 000 t/an. Ea va intra în producţie în anul 1988 şi face parte din programul de modernizare şi extindere, adaptat în Lituania la combinatele Kedainiai şi Janova. În acest an va intra în funcţiune la combinatul Kedainiai o nouă instalaţie pentru producerea fosfatului monoamoniacal, cu o capacitate de 280 000 t/an.

Phosphorus and Potassium, nr. 147, 1987, p. 12.

L.B.

Societatea Industrias Sulfamax S.A. de C.V. va construi o nouă instalaţie pentru producerea sulfatului de mangan la Tamos, Mexic. Instalaţia va avea o capacitate de 20 000 t/an, va costa 8 mil. dolari şi va intra în funcţiune în acest an. Ea va produce sulfat de mangan de calitate superioară, care va fi utilizat pentru îngrăşăminte, fungicide şi microîngrăşăminte.

Sulphur, nr. 188, 1987, p. 14.

L.B.

În India, la Paradeep, societatea Paradeep Phosphates Ltd. construieşte o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 660 000 t/an, care va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an. Instalaţia va utiliza procedeul Lurgi, iar acidul sulfuric produs va fi utilizat la fabricarea acidului fosforic.

Sulphur, nr. 188, 1987, p. 15.

L.B.

Societatea UKF Fertilizers din Marea Britanie va exporta o instalaţie de recuperare a gazului de purjare de la instalaţia sa de producere a amoniacului, cu o capacitate de 258 000 t/an N din Ince. Cheshire. Instalaţia va costa 900 000 lire şi va intra în funcţiune în acest an. Ea nu va schimba capacitatea instalaţiei de amoniac, dar va permite o economie serioasă de energie.

Nitrogen, nr. 165, 1987, p. 11.

L.B.

Societăţile Toray Industries şi Phillips Petroleum au semnat un acord în vederea construirii unei instalaţii pentru producerea sulfurii de polifenilen la Nagoya, în Japonia. Instalaţia va avea o capacitate de 7 500 t/an şi sulfura de polifenilen obţinută va fi destinată pentru producerea peliculelor industriale, a fibrelor şi a altor produse tehnice.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 127.

L.B.

În Franţa, la Maurenx, societatea National Elf-Aquitaine va construi o instalaţie pentru producerea clorurii de metansulfonil şi acid metansulfonic, cu o capacitate de 3 000 t/an. Instalaţia va intra în producţie la sfîrşitul acestui an, iar produsele obţinute vor fi utilizate, în special, în domeniul fitofarmaciei, al fotografiilor, pentru cataliză şi pentru tratarea suprafeţelor circuitelor imprimate (electrodepunere).

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 128.

L.B.

Societatea Union Carbide va mări capacitatea de producere a alchilalcanolaminelor cu 35% la uzina de la South Charleston. Acest proiect se va realiza în două faze, în prima fază o creştere de 25%, iar în a doua, de 10%. Aceste produse se utilizează la acoperiri industriale, pentru a ameliora rezistenţa la coroziune, la tratarea gazului, în industria textilă, farmaceutică, a lubrifianţilor şi la cataliza poliuretanilor.

nformations Chimie, nr. 275, 986, p. 128.

L.B.

Societăţile Nippon Petrochemicals, Mitsui Toatsu Chemicals şi Mitsu Petrochemicals Industries vor construi o nouă instalaţie la Kawasaki pentru producerea polipropilenei. Instalaţia va avea o capacitate de 80 000 t/an, va utiliza procedeul BASF de polimerizare în faza gazoasă şi va intra în producţie în anul 1988.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 131.

L.B.

În R. S. Cehoslovacă, întreprinderea Slovnaff va construi o nouă instalaţie pentru producerea DMT, cu o capacitate de 60 000 t/an. Ea va aproviziona cu materie primă industria de fibre poliesterice. De asemenea, se va construi şi o instalaţie pentru producerea para-xilenului care va furniza materia primă pentru producerea DMT.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 131.

L.B.

Societatea American Cyanamid va investi mai multe milioane dolari în uzina sa de la Charlotte, pentru a mări capacitatea de producere a glioxalului. Această unitate produce în prezent cel puţin 25 000 t/an glioxal plecînd de la etilenglicol.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 132.

L.B.

Societatea PPG Industries a încheiat un contract cu societatea Damel International Corp. pentru a moderniza uzina sa de producere a fosgenului şi a derivatelor, de la La Porte, Texas. Astfel, se vor înlocui conductele şi elementele structurale, se vor înnoi echipamentul electric şi instrumentaţia şi se vor lua diverse măsuri de ameliorare a securităţii. Aceste lucrări se vor desfăşura în trei etape, asigurîndu-se continuitatea producţiei uzinei.

Informations Chimie, nr. 275, 1986, p. 127.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Bioconversie III

Datorită faptului că stă la baza realizării proceselor biotehnologice, cu alte cuvinte condiţionează un număr mare de investiţii industriale dintre cele mai voluminoase, bioconversia a devenit în ultima vreme obiectul unor studii dintre cele mai serioase. Acestea îşi propun din ce în ce mai insistent să lămurească legile fundamentale care dictează evoluţia acestui proces atît de complicat. În căutarea acestor legi (legile naturale au neplăcutul obicei de a fi evidente abia după ce sînt descoperite) oamenii au căutat să abordeze problema dintr-o perspectivă oarecum istorică, pornind de la faptul că şi în alte domenii considerarea unui fenomen în dinamica dezvoltării sale, a condus la precizări preţioase care au constituit elementele fundamentale de stabilirea unor reguli generale. Aceasta a fost situaţia şi în cazul biotehnologiei. Pe această cale a apărut foarte evident faptul că bioconversia fiind un proces natural, practica sa constituie dezvoltarea naturală, treptată, în cadrul social a unui fenomen deja existent în natură şi care avea în spate un trecut foarte voluminos. Din acest punct de vedere, al impactului său social, bioconversia a parcurs mai multe etape dintre care se pot reţine ca fiind mai importante următoarele: bioconversia spontană (cu cele două etape ale sale succesive: inconştientă şi conştientă) şi bioconversia dirijată (avînd de asemenea două etape: una strict practică şi o alta ştiinţifică). Bioconversia a constituit şi constituie baza multor procese naturale care au făcut şi fac obiectul activităţilor umane (de exemplu de tip agrar). Încă de la apariţia sa atît ca producător cît şi în calitate de consumator, omul a fost în situaţia de a beneficia de rezultatele proceselor de bioconversie fără a-şi fi pus problema că face acest lucru. Era deci în situaţia unei practici inconştiente a procesului, aşa cum se întîmpla cu multe practici umane la începuturile dezvoltării omului care a fost împins la fapte de necesităţile stringente ale existenţei. Această practică inconştientă a bioconversiei s-a desfăşurat mult timp inconstant, însă odată cu trecerea timpului ea a devenit o permanenţă a activităţii umane condiţionînd (prin baza nutritivă) însăşi existenţa speciei. Practica a sfîrşit prin a impune atenţiei omului mecanismul desfăşurării proceselor şi în acest fel s-a ajuns la conştientizarea faptului că este vorba de procese naturale care au legi care se impun respectului aceluia care vrea să le manevreze. Deşi avea să treacă mult timp încă pînă la cristalizarea concepţiei de bioconversie, etapa bioconversiei spontane conştiente este cea mai lungă (aşa cum reflexia care urmează unei fapte durează cu mult mai mult decît însăşi fapta). Însăşi implicaţiile bioconversiei spontane (inconştientă sau conştientă) asupra vieţii omului au fost totuşi modeste chiar dacă au condiţionat specia. Practica dirijată (cea de a doua etapă a dezvoltării bioconversiei) a determinat accelerarea dezvoltării materiale a societăţii umane ceea ce a constituit un proces autocatalitic, întreţinut, de recunoaştere (de importanţă) şi cunoaşterea (de esenţă) a procesului. De fapt de-a lungul evoluţiei sale bioconversia a fost percepută de om ca biotehnologie, abia ultima etapă, aceea a practicii dirijate ştiinţifice ajungînd la precizarea că bioconversia este fenomenul pe care se bazează biotehnologia şi nu însăşi biotehnologia, aşa cum mileniile de practică inconştientă au lăsat lucrurile să pară (existenţa materială precede şi condiţionează existenţa spirituală şi acest lucru general valabil în materialism nu putea să nu se verifice şi în biotehnologie). Străbătînd aceste etape de evoluţie şi reflectare în conştiinţa omului, bioconversia, paralelă existenţei omului încă din cele mai timpurii stadii ale dezvoltării lui, are deci o istorie dintre cele mai lungi, fapt care atestă una dintre cele mai importante trăsături ale sale: caracterul determinant al bioconversiei pentru evoluţia şi existenţa omului.

Odată cu trecerea la etapa aplicării sale dirijate, ştiinţifice au apărut o serie de aspecte dintre cele mai importante cum ar fi: importanţa generală a bioconversiei pentru dezvoltarea sistemelor vii, fenomenelor de contact care apar între mai multe sisteme de bioconversie, implicaţiile practicii umane a bioconversiei (ca biotehnologie) asupra mediului viu (bio sferei), adică impactul ecologic al biotehnologiilor. Acestea au impus observaţii asupra structurii sistemelor de bioconversie (biosisteme de fapt) precum şi asupra felului în care au loc aceste procese. În momentul de faţă este unanim recunoscut faptul că bioconversia necesită ca elemente materiale de structură un agent de bioconversie (biotransformant) şi un obiect material al transformării (substrat). În cadrul acestei baze materiale are loc procesul propriu-zis al bioconversiei. El constituie elementul imaterial al sistemului şi este definit ca fiind suma tuturor evenimentelor prin care agentul biotransformant realizează transformarea unui anumit substrat. Aşa cum este lesne de observat agentul biotransformant constituie elementul mobil, determinant pentru dezvoltarea procesului de bioconversie. Poziţia aceasta de element sistematizator, organizator de transformare, derivă din structura agentului biotransformant. Agentul biotransformant este elementul de maximă complexitate dinamică din sistem şi conţine, datorită acestui fapt, cea mai mare cantitate de informaţii (ar fi poate cu mult mai corect să vorbim de o energie informaţională de valoare superioară, de o energie bioinformaţională). Afirmînd că agentul biotransformant este elementul cu cea mai mare complexitate din sistem trebuie să avem în vedere că pot exista substraturi de mare complexitate structurală dar că între elementele lor structurale, oricît de complexe, nu vor exista niciodată corelaţii şi funcţiuni care să poată interzice accesul agentului biotransformant. Static, strict structural, un substrat poate fi oricît de complicat. Dinamic, informaţional, orice substrat este inferior agentului biotransformant. De fapt un proces de bioconversie nu apare decît în condiţiile unei diferenţe de potenţial informaţional între cele două elemente materiale ale sale, agentul biotransformant şi substratul. Această diferenţă este întotdeauna favorabilă primului şi această situaţie este definitorie pentru existenţa procesului de bioconversie. Deşi de aceeaşi esenţă (materială) şi uneori de aceeaşi provenienţă (din materia vie) cele două elemente au poziţii foarte distincte. Agentul biotransformant este activ, substratul este pasiv. Cum ambele au de multe ori complexităţi structurale (informaţionale) foarte ridicate ne găsim în faţa necesităţii practice de a preciza că diferenţa este atribuibilă caracterului mobil, dinamic al informaţiei (energiei informaţionale) agentului biotransformant. Cu alte cuvinte se asociază acestei energii un caracter potenţial pentru substrat (pe care îl valorifică agentul biotransformant) şi unul cinetic pentru agentul biotransformant (acesta putînd determina variaţii destul de ample ale informaţiei, personalităţii informaţionale, a substratului). Date fiind aceste condiţii acţiunea agentului biotransformant asupra substratului nu este un proces cu totul unilateral chiar dacă el se încheie cu schimbarea identităţii substratului. Este vorba în realitate de o interacţiune, despre o coparticipare, însă neechivalentă ci proporţională cu conţinutul de energie informaţională al celor două elemente. În timp ce agentul biotransformant recunoaşte cu precizie structurile substratului pe care prin formarea sa le-a anticipat printr-un proces natural de modelare, substratul nu este capabil să recunoască structurile agentului biotransformant decît în mod pasiv (are o funcţiune cognitivă mult mai redusă decît aceasta). În relaţia sa cu agentul biotransformant substratul nu are o atitudine anticipativă şi nici nu modelează structura acestuia, limita superioară a acţiunii substratului este afinitatea faţă de agentul biotransformant.

Cu alte cuvinte putem spune că agentul biotransformant este elementul obligatoriu, viu, al sistemului, în timp ce substratul este numai facultativ, în multe situații el fiind înanimat chiar dacă este de origine biogenă. Din punct de vedere al substratului procesul bioconversiei poate să-și desfășoare acțiunea pe două direcții: asupra compușilor naturali (a biomasei în general) și asupra compușilor chimici de sinteză). În acest ultim caz pot constitui substraturi compuși de sinteză care se găsesc și în natură (procesul decurgînd în esență ca și în natură) precum și unii care nu apar niciodată în natură fiind străini tendințelor metabolice (xenobiotice). Ambele situații constituie cazuri de bioconversie de mare utilitate pentru biotehnologie. Din punct de vedere al individualității lor agenții de bioconversie pot fi de mai multe feluri după nivelul de organizare la care se situează. Pot fi macromolecule cum ar fi cele de ADN. Pot fi enzime (de asemenea macromolecule). Pot fi organite (mitocondrii, peroxizomi, etc.). Pot fi celule, indivizi pluricelulari, populații de indivizi mono sau pluricelulari, amestecuri de populații sau pur și simplu asociații cu mult mai complexe, de ordin ecologic. Una și aceeași categorie de substanțe poate juca în cadrul proceselor de conversie cînd un rol de substrat, cînd rol de agent biotransformant. O asemenea situație se întîlnește în cazul unor molecule de ADN. Acesta poate constitui substrat într-o serie de procese de bioconversie cum sînt cele implicate de tehnica ADN recombinant cînd molecula de ADN este secționată și apoi reconstituită într-o formă restructurată convenabil. Aceste transformări (bioconversii) sînt rezultatul acțiunii unor agenți biotransformanți caracteristici (enzime de restricție, reparație, etc.). Aceeași moleculă de ADN care a constituit substrat și a devenit produs al bioconversiei, devine agent biotransformant prin introducere într-o celulă adecvată în care determină sinteza (mediată enzimatic) a unui anumit compus (produs util). De asemenea o anumită celulă poate constitui substratul unei enzime într-un proces de bioconversie (de exemplu într-un proces de fisiune parietală). La sfîrșitul acestui proces datorită structurii sale modificate celula poate deveni ea însăși un agent biotransformant pentru un compus pe care bariera membranară îl elimina de la interiorul celular (cazul unor enzime intracelulare sau al unor sisteme de asemenea enzime, sau al unor organite). Agenții biotransformanți pot acționa sub forme foarte diferite, de regulă dependent de originea lor. Astfel, de exemplu, enzimele, o categorie foarte întrebuințată de agenții biotransformanți pot acționa (cînd sînt agregate cu structuri de gradul IV) fie ca protomeri (și au randamente mici) fie ca structuri polimere (dimeri, trimeri... hexameri, etc). În această ultimă situație eficiența lor crește mult (au randamente mari). Chiar în condiții naturale de bioconversie (adică fiziologice) enzimele pot acționa libere sau atașate unui suport. Pot exista de asemenea agenți biotransformanți enzimatici cu structură polienzimatică. Aceștia pot fi liberi substratul fiind preluat din mediu de reacție de enzima inițială a căii metabolice și transmis succesiv de la una la alta pînă la ultima. Dar pot exista de asemenea și agenți biotransformanți polienzimatici încapsulați (prevăzuți cu membrană proprie care dirijează circulația substratului). Din punct de vedere al practicilor controlate, dirijate ale bioconversiei, primul element folosit în aprecierea desfășurării procesului și totodată al cuantificării sale a fost randamentul. Folosirea lui a condus foarte repede la concluzia că procesele de bioconversie au o mare eficiență, randamentele lor (și mai ales în condiții economice avantajoase) neputînd fi atinse decît foarte rar de alte procese de conversie. În procesele de bioconversie, de foarte multe ori diferența dintre conversia totală și cea utilă este dacă nu zero în orice caz foarte aproape de zero. Acest fapt nu are nimic surprinzător dacă se va considera funcțiunea de autoreglare a sistemelor vii pe care o realizează în aceste situații (la bioconversii) agenții biotransformanți care cumulează funcțiuni de control (AMC) de restabilire permanentă a valorilor parametrale corecte (relee) și de stabilire a variantelor optime de realizare a procesului (calculator). Dacă se vor considera mijloacele abiotice de realizare a acestor funcțiuni. AMC, relee, calculatoare se va impune observația că există diferențe de preț de cost categoric favorabile agenților biotransformanți. Aceștia au în plus și avantajul de a concentra într-un volum mic și cu o structură totuși robustă cantități atît de mari de „aparatură". În plus, un agent biotransformant este foarte rar costisitor și de regulă chiar atunci cînd costă producția realizată acoperă foarte repede investiția. Chiar și în cazurile care par mai puțin spectaculoase economic, agentul biotransformant menține șanse restaurării capacității sale de bioconversie chiar printr-un proces de bioconversie însă cel mai des prin manevre relativ simple și necostisitoare. O cunoaștere mai aprofundată a caracteristicilor agenților biotransformanți face posibilă realizarea unor sisteme de bioconversie inexistente în natură dar nu incompatibile cu aceasta, cu alte cuvinte sinteza sistemelor de bioconversie. Acest fapt comportă selecția unui agent biotransformant adecvat și eventuala lui modificare pentru a-i amplifica posibilitățile naturale de bioconversie. Uneori asemenea rezultat se realizează prin procedeul imobilizării (pentru enzime) alteori prin procedeul adăugării unor stimulanți sau a unor activatori (celule sau enzime) sau inhibitor (pentru celule) etc. Sinteza biosistemului presupune de asemeni realizarea unui mediu de bioconversie adecvat care să valorifice la maximum posibilitățile agentului biotransformant. Mediul poate constitui un mijloc dintre cele mai eficiente pentru menținerea procesului la valorile maxime ale randamentului. În ceea ce privește substratul, cel puțin în momentul de față, nu se cunosc cerințe deosebite de cele impuse de conversia chimică. Spre deosebire de aceasta bioconversia este mult mai permeabilă, specificitatea de multe ori absolută a agentului biotransformant practic elimină problema purității.

Singurele exigențe ale sistemelor de bioconversie (mai precis ale agenților biotransformante) se referă la nivelul substanțelor inhibitoare și constau în necesitate ca aceste niveluri să nu fie foarte ridicate. Dacă se va compara acest fapt cu cel omolog din cataliza clasică (otrăvirea catalizatorului cu urme din unii compuși) se va înțelege cît de avantajoși pot fi agenții biotransformanții care pot să elimine (între anumite limite) substanțele inactivatoare. Din punct de vedere al acțiunii agentului biotransformant asupra substratului bioconversia poate fi simplă (atunci cînd realizează o singură transformare) sau multiplă (cînd realizează mai multe transformări succesive). Această ultimă situație constituie un mare avantaj practic și face din anumite biotehnologii instrumente de mare valoare economică. Din punctul de vedere al tipului de proces de bioconversie aceasta poate fi de biosinteză sau de biodegradare, și evident în fiecare situație o anumită structură a biosistemului va cere anumite condiții de lucru. Cunoașterea cadrului fiziologic (metabolic) este fundamentală pentru succesul exploatării unui asemenea biosistem. De asemenea este deosebit de importantă cunoașterea bioconversiilor specializate (apreciată tot în funcție de natura agentului biotransformant) care necesită, fiecare, un tip propriu de biosistem (biochimic, microbian, vegetal, animal etc.). Esențială rămîne însă pentru bioconversie folosirea elementului viu, confluența vieții cu tehnologia pe care o materializează biotehnologia, domeniu de cunoaștere activă și interes pentru progresul material.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Densităţile şi volumele molare aparente ale amestecurilor apoase NaCl—KBr la 298.15 K. La estimarea proprietăţilor unor amestecuri de electroliţi în raport cu cele ale componentelor individuale este avantajos să se calculeze densitatea direct, făcînd apel la o regulă a amestecurilor, în locul utilizării unei cantităţi derivate, va volumul molar aparent. Fiecare component contribuie la densitate proporţional cu tăria sa ionică. Regula amestecurilor conduce la o concordanţă mai bună pentru amestecurile NaCl/KBr, decît ecuaţiile lui Pitzer, care includ pînă la 16 parametri. Se discută unele anomalii constatate la datele publicate anterior pentru amestecuri NaCl/KBr.

HUMFFRAY, A., Can. J. Chem., 65, nr. 4, apr. 1987, p. 833—835.

T.S.

Studii RMN pentru determinarea protonării unor baze Schiff conjugate cu acizi. S-au stabilit interacţiunile (în special protonarea) între mai mulţi acizi carboxilici şi minerali cu *trans*, *trans*-2,4-heptadieniliden-*terţ*-butilamină (HBA) prin spectroscopie RMN de ^{13}C şi ^{15}N. Rezultatele indică faptul că protonarea este parţială pentru acizii slabi, atît în solvenţi polari, cît şi nepolari. Nu au putut fi decelate interacţiuni între grupările polare ale acizilor şi lanţurile polienice ale HBA. Deplasările chimice ale tuturor atomilor de carbon şi, de asemenea, ale azotului din bazele Schiff sînt în corelaţie liniară cu tăria acizilor carboxilici.

DANIEL, C. şi DANIEL, V., Can. J. Chem., 65, nr. 3, mart. 1987, p. 661—665.

T.S.

Reactivitatea aminelor alifatice şi morfolinelor în sisteme de solvenţi dioxan—apă. Utilizînd titrarea aminelor alifatice terţiare ca model, s-a stabilit o relaţie liniară între logaritmul constantei de echilibru şi logaritmul constantei dielectrice valabilă pe un domeniu larg de concentraţii dioxan—apă. Aminele primare şi secundare sînt mai puţin sensibile la modificările constantelor dielectrice, ceea ce a condus la o relaţie liniară cu panta mai mică. În cazul morfolinei şi N-alchilmorfolinelor se obţin curbe care formează un palier pentru constantele dielectrice ridicate şi a căror pantă descreşte pînă cînd concentraţia apei tinde către zero. Un comportament asemănător este observat la morfoline, la concentraţii scăzute în apă, pînă cînd formează complecşi de transfer de protoni cu *p*-nitrofenolul.

KALSI, S., LAFRAMBOISE, R. şi SCOTT, R. M., Can. J. Chem., 65, nr. 3, mart. 1987, p. 563—567.

T.S.

Fenomenul de întrerupere electrică şi conducţie electronică în timpul anodizării Nb_2O_5. Lucrarea prezintă un studiu sistematic asupra întreruperilor de curent pe un film de Nb_2O_5 în funcţie de temperatură, concentraţia şi compoziţia electrolitului, densitatea de curent şi alte condiţii experimentale. S-au efectuat de asemenea măsurători pe filme de oxid, în funcţie de temperatura şi cîmpul aplicat. S-a examinat critic teoria lui Ikonopisov asupra penelor electrice.

NIGAM, R. K., SINGH, K. C. şi MAKEN, S., Can. J. Chem., 65, nr. 3, mart. 1987, p. 512—517.

T.S.

Mecanismul de formare şi de creştere a cristalelor de α-gips semihidrat. Cu toate că procedeul de obţinere a α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ prin deshidratarea $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ se aplică curent în industrie, mecanismul acestui proces nu este încă complet elucidat. S-a efectuat cercetarea procesului de formare şi de creştere a cristalelor de α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ şi s-a stabilit că apariţia germenilor de cristalizare ale α-gipsului semihidrat în mediu apos sau de vapori de apă are loc după un mecanism topochimic, iar creşterea cristalelor decurge după schema dizolvare-cristalizare. În masa de gips dihidrat policristalin, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, creşterea cristalelor de α-gips semihidrat are loc pe baza unui mecanism în lanţ, ramificat.

BOBROV, B. S., ROMAKOV, A. V. şi ANDREEVA, E. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 23, nr. 3, mart. 1987, p. 497—500.

G.G.

Cinetica reacţiei dintre propenoxid şi acidul propionic. În ultima perioadă, pe plan mondial se fac cercetări intense asupra procesului de obţinere a propenoxidului cu ajutorul peracizilor organici, în particular — cu acidul perpropionic. S-a efectuat studiul cineticii reacţiei de mai sus la temperaturi de 333—373 K. S-a stabilit că produsele principale ale reacţiei sînt monopropionaţii izomeri ai propenglicolului. Se apreciază că folosirea acidului perpropionic pentru reacţia de epoxidare a propenoxidului reprezintă o direcţie de perspectivă, în special datorită selectivităţii ridicate a procesului.

SARANCEA, V. N., GUZECEAK, O. I., ROMANIUK, I. M., ILNIŢKAIA, L. A. şi PRISAJNIUK, S. M., J. Pricl. Him., 60, nr. 3, mart. 1987, p. 566—569.

G.G.

Condiţiile de formare şi proprietăţile compusului $M_3V_2O_2(SO_4)_4$. Sistemul $K_2O-V_2O_5-SO_3$ constituie baza activă a catalizatorilor de vanadiu folosiţi în fabricarea acidului sulfuric. În cadrul acestui sistem s-au cercetat condiţiile de formare a unor noi compuşi activi, cu formula $M_3V_2O_2(SO_4)_4$, în care M=Na, K şi care manifestă o activitate ridicată în procesul catalitic de sinteză a H_2SO_4. Formarea noilor compuşi are loc la temperaturi de 450—500°C.

KRASILNIKOV, V. I., GAZIRIN, M. P. şi IVANKIN, A. A., J. Neorg. Him., 32, nr. 3, mart. 1987, p. 635—638.

G.G.

Amooxidarea toluenului la benzonitril pe catalizatori de oxizi de vanadiu—titan preparaţi prin precipitare. Rolul compoziţiei catalizatorului. S-a testat comportarea catalitică a catalizatorilor de V_2O_5/TiO_2 preparaţi prin precipitarea simultană a oxizilor de vanadiu şi de titan, în reacţia amooxidării toluenului la benzonitril. În general, se formează două specii de oxid de vanadiu pe aceşti catalizatori: o specie de oxid de vanadiu care interacţionează puternic cu TiO_2 (insolubilă în mediu alcalin) şi o masă de oxid de vanadiu solubil, care nu interacţionează cu suportul. Cantităţile relative ale celor două specii depind de structura cristalină a TiO_2. În particular, specia din urmă predomină în catalizatorul de V_2O_5/TiO_2 (rutil), în timp ce prima predomină în catalizatorul de V_2O_5/TiO_2 (anatas). Totuşi, în cursul reacţiei are loc o redistribuire a celor două specii şi probele ajung mai asemănătoare. Au fost sugerate diferite tipuri de centre active care ar putea fi responsabile pentru activarea toluenului şi combustia amoniacului. Pentru un conţinut de oxid de vanadiu corespunzînd aproximativ cantităţii necesare pentru acoperirea TiO_2 cu un monostrat, au fost obţinute randamente mai ridicate de benzonitril. Formarea unui strat de oxid de vanadiu în exces faţă de monostrat pe suprafaţa TiO_2 determină o creştere puternică a arderii amoniacului şi, astfel, o descreştere a randamentului în benzonitril.

CAVALLI, P., CAVANI, F., MANENTI, I. şi TRIFIRÒ, F., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 4, apr. 1987, p. 639—647.

A.W.

Hidrogenarea stereoselectivă a difenilacetilenei cu ajutorul unor catalizatori de cupru şi de paladiu pe suport. Ca o completare a cercetărilor cu privire la proprietăţile de selectivitate a catalizatorilor de cupru la semihidrogenarea difenilacetilenei şi ţinînd seamă de golul de informaţii privind folosirea derivaţilor de paladiu, autorii au efectuat un studiu comparativ cu privire la diferiţi catalizatori de paladiu şi de cupru folosiţi la prepararea *Z*-stilbenului. Pentru reacţia dintre difenilacetilenă ($C_{14}H_{10}$) şi hidrogen (H_2) au fost testaţi următorii catalizatori: Pd pe suport de $CaCO_3$, C, Al_2O_3, $BaSO_4$, SiO_2 şi Pd+Pb/$BaCO_3$, precum şi Cu pe suport de Al_2O_3, SiO_2. În cazul catalizatorilor de Pd, reacţia a fost efectuată la presiune atmosferică şi temperatură de 20°C, iar în cazul catalizatorilor de cupru, la presiunea atmosferică şi de 5 atm şi o temperatură stabilită în funcţie de activitatea specifică a catalizatorului ales. S-a constatat că obţinerea *Z*-stilbenului din difenilacetilenă are loc mult mai convenabil în prezenţă de catalizator de cupru pe suport, care este mai puţin activ, dar mai selectiv decît catalizatorii convenţionali de paladiu. De exemplu, cu sistemul catalitic Cu/Al_2O_3, în condiţii blînde (5 atm şi 50°C), se obţin ran-

damente în *Z*-stilben de 97%, deci comportare superioară celei a catalizatorului Lindlar. La temperaturi de 120,140 şi 160°C şi presiune atmosferică, Cu/Al_2O_3 se comportă similar catalizatorilor de Pd, dacă viteza de hidrogenare se menţine constantă pînă la dispariţia difenilacetilenei.

GARGANO, M., RAVASIO, N., ROSSI, M. şi SANTO, I., Chim. Ind. (Milano), **69**, nr. 4, apr. 1987, p. 79—81.

E.B.

Cracarea unor fracţiuni de hidrocarburi cu puncte ridicate de fierbere pe sisteme de catalizatori care conţin metale grele. Depozitarea unor compuşi de metale grele pe catalizatori de cracare conduce la o rapidă otrăvire ireversibilă a acestora. În schimb, combinarea unor catalizatori de cracare cu oxizi de metale grele pe suport conduce la o îmbunătăţire a proprietăţilor de cracare ale catalizatorilor. Autorii au studiat influenţa unor oxizi de metale din grupa 6-a secundară a sistemului periodic asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorilor de cracare. Ca materii prime de cracare s-au folosit gazolină atmosferică şi un distilat de vid. Investigarea s-a efectuat cu ajutorul testului Davison-Cat A. S-a constatat că prin amestecarea mecanică a unui catalizator de cracare cu aceeaşi cantitate de oxid de metal pe suport adecvat, comportarea activitate—selectivitate a catalizatorului este mult îmbunătăţită. Se discută mecanismul acestei influenţe.

BECKER, K., BITTRICH, H.-H. şi VOGT, F. Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 3, mart., 1987. p 106—108.

E.B.

Etilenglicol din gaz de sinteză prin cataliză omogenă cu ruteniu şi ruteniu-rodiu. La formarea directă a etilenglicolului din gaz de sinteză, unele amine, în special compuşi imidazolici, măresc activitatea catalitică a carbonilului de ruteniu amestecat cu halogenuri de metale alcaline. Deşi rodiul în sine nu manifestă în general activitate catalitică, el poate accentua activitatea şi selectivitatea unui catalizator de ruteniu pentru formarea de etilenglicol. Şi în acest caz, o accentuare în plus este realizată de imidazol. Se pare că în catalizatorii bimetalici, ruteniul şi rodiul au rol independent. Se discută schema reacţiei de formare a etilenglicolului din gaz de sinteză folosind sistemul catalitic $[Ru_3(CO)_{12}]-[Rh(CO_2)(acac)]$ promotat de CsI şi imidazol.

KISO, Y. şi SAEKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 2, febr. 1987, p. 617—620.

E.B.

Hidratarea în fază lichidă a acrilonitrilului la acrilamidă peste un catalizator de dioxid de mangan. În lucrări anterioare, autorii au studiat hidratarea eterogenă în fază lichidă a acrilonitrilului (AN) pe catalizatori din diverşi oxizi metalici. Selectivitatea la hidratare a AN la produsele de reacţie — acrilamidă (AA), etilencianhidrină şi bis(2-cianoetil)eter — este guvernată de proprietăţile acid—bază în faza lichidă. Oxidul de metal acid catalizează hidratarea selectivă a triplei legături C≡N din molecula de AN, cu formare de AA, în timp ce oxidul de metal bazic catalizează dubla legătură C=C mai mult decît legătura C≡N. Dintre oxizii metalici, dioxidul de mangan (MnO_2) este cel mai eficient pentru producerea de AA, faţă de care manifestă deosebită selectivitate. Autorii au studiat hidratarea în fază lichidă a AN la AA, cu catalizator din MnO_2, la 65°C. Catalizatorul a fost tratat termic la temperaturi de 110—500°C. S-a constatat că prin tratamentul termic al catalizatorului, aria suprafeţei lui scade (de la 33,2 la 12,9 m^2g^{-1}), producînd o micşorare a conversiei AN (de la 13,3 la 1,7%). Reducerea activităţii catalitice este cauzată de micşorarea activităţii acide de MnO_2. Faptul că adăugarea de HNO_3 are efect minor asupra activităţii şi selectivităţii la AA, pe cînd adăugarea unei soluţii apoase de NaOH descreşte capacitatea catalitică a MnO_2 duce la concluzia că centrele active ale catalizatorului de MnO_2, la hidratarea în fază lichidă a AN la AA, sînt grupele OH acide de la suprafaţă. Din relaţia dintre cantitatea de molecule de AN absorbite şi cea de grupe OH de la suprafaţa catalizatorului se conclude că o moleculă de AN este absorbită de o grupă OH. Dependenţa concentraţiei fiecărui reactant este de ordinul unu faţă de concentraţia în AN şi de ordinul zero faţă de concentraţia în apă. Reacţia dintre AN adsorbit şi apa adsorbită este determinantă de viteză. Mecanismul ei este de tip Langmuir-Hinshelwood.

SUGIYAMA, K., MIURA, H., NAKANO, Y., SUZUKI, H. şi MATSUDA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 2, febr. 1987, p. 453—456.

E.B.

Vaporizarea diferitelor componente, sub formă de urme, din sticle aluminoborosilicatice. În prezenta lucrare, au fost folosite celula de efuziune Knudsen şi spectrometrul de masă pentru determinarea simultană a circa 30 de specii chimice care vaporizează din sticle aluminoborosilicatice. Matricele de sticle au fost $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O$, dopate cu un singur oxid modificator (serii S) sau cu diferiţi oxizi modificatori (seriile P). Sticlele din seriile S (2—4) au folosit pentru estimarea parametrilor termodinamici ai vaporizării unui anumit ion modificator. Sticlele din seriile P (5—8) au fost folosite pentru observarea vaporizării simultane a diferiţilor ioni modificatori din aceeaşi matrice. Sticlele au fost încălzite pînă la temperatura de circa 800°C. În domeniul de temperaturi 650—800°C, speciile care vaporizează din oricare sticlă au fost: Na, K, Rb şi Cs, dar din nici o sticlă nu vaporizează Li. Nichelul şi zincul au vaporizat din sticlele P5 şi P7, dar nu din P6. Telurul a vaporizat ca Te din sticlele P5, P6 şi S4, şi ca Te şi TeO_2 din sticlele P7 şi P8. Ceilalţi ioni modificatori nu au fost detectaţi în faza de vapori a nici unei sticle. Nici ionii generatori de reţea (Al, B şi oxizii lor) nu au fost detectaţi în faza de vapori sub 840°C. Energia de activare a vaporizării a fost calculată din graficul Arrhenius al curenţilor de ioni. Ea este discutată în lumina forţei electrostatice între specia care vaporizează şi oxigen.

ITOH, N. şi NAKAMURA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 2, febr. 1987, p. 503—507.

E.B.

Regenerarea electrochimică a cofactorilor. În practică, cofactorii enzimatici intervin în circa 60% din procesele catalizate enzimatic, în special în domeniul biotehnologiei, unde cataliza este realizată de enzime de tip oxidoreductaze, care necesită drept cofactori pereche redox $NAD^+/NADH$. Multe considerente, mai ales economice, au condus la necesitatea de a găsi sisteme de producere de cofactori, care să fie simple şi economice, sau să se găsească procese de regenerare a cofactorilor. Pentru acest din urmă caz au fost studiate procese regenerative de tip chimic, enzimatic, electrochimic şi enzimatic-electrochimic. În articol se face o amplă privire de ansamblu asupra metodelor curente pentru regenerarea cofactorilor enzimatici, după care se prezintă o metodă electrochimică bazată pe folosirea unor noi materiale pentru electrozi. Aceşti electrozi sînt alcătuiţi din oxizi semiconductori sau lamele de titan poros (suprafaţă catalizantă mare), cu depuneri superficiale de metale nobile în aliaje binare sau ternare. S-au folosit aliajele binare Pt/Pd şi ternare, prin adăugare de Rh sau Ir în tris 0,01 M, la $pH = 9$ şi $\mu = 0{,}1$ pentru NaCl. Electrozii folosiţi şi condiţiile de lucru alese au permis reducerea energiei de activare legată de procesul oxidativ al NADH. S-a constatat că în zona catodică rezultatele obţinute sînt inferioare celor obţinute în zona anodică, în ceea ce priveşte regenerările şi pierderile. În seria de electrozi Pt/Pd, conversia creşte cu creşterea conţinutului de Pd; adăugarea de Rh nu implică variaţiuni semnalabile, pe cînd adăugarea de Ir conduce la o creştere a conversiei. Condiţii indicate sînt compatibile cu două reacţii primare, studiate de autori: transformarea etanolului în acetaldehidă cu alcooldehidrogenază şi a colatului de sodiu în chetosteroizi cu 7α-hidroxisteroidodehidrogenază.

CAMPANELLA, L., DE NORA, O., FERRI, T., MARCONI, W., NIDOLA, A. şi SAMMARTINO, M.P., Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 4, apr. 1987, p. 69—75.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Aspectele chimice ale spectroscopiei prin luminescenţă. III. Spectroscopia prin fluorescenţă. II. În articol se oferă o privire de ansamblu asupra spectroscopiei prin fluorescenţă a compuşilor anorganici şi complecşi, o atenţie deosebită acordîndu-se utilizării analitice. Se relevă importanţa microambianţei luminoforilor şi posibilitatea utilizării agregatelor moleculare organizate, în spectroscopia prin fluorescenţă. După tratarea unor metode directe indicate pentru studiul unei părţi limitate a compuşilor anorganici, sînt prezentate metodele indirecte utilizabile într-o sferă largă. În cadrul metodelor indirecte, se discută posibilităţile de utilizare a reacţiilor chimice, a oxidării, a compuşilor de asociaţii ionice şi a compuşilor generatori de complecşi în studiul prin spectroscopie de fluorescenţă al substanţelor anorganice.

KÁSA, I., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 3, mart. 1987, p. 103—111.

A.W.

Aspectele chimice ale spectroscopiei prin luminescenţă. IV. Spectroscopie prin fosforescenţă. I. După trecerea succintă în revistă a dezvoltării în ultimii 15 ani a metodelor spectroscopiei prin fosforescenţă, autorul tratează mai întîi fosforescenţa la temperaturi joase (LTP). Se atrage atenţia asupra unor posibilităţi de utilizare a LTP pentru studiul unor proprietăţi de structură moleculară cum sînt tautomerizarea de tranziţie a moleculelor excitate în stare de triplet şi izomeria lor fotochimică, precum şi studiul conformerilor fosforescenţi în stare de triplet, al fosforescenţei excimere, al efectului de atomi grei etc. În cadrul metodelor fosforescenţei la temperatura camerei (RTP), se rezumă utilizarea suporţilor solizi în tehnica RTP (SS—RTP) şi se relevă posibilităţile de utilizare şi răspîndire la scară largă ale acestora.

KÁSA, I., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 4, apr. 1987, p. 127—133.

A.W.

Absorbţia mercurului cu ajutorul sulfurii de divinil şi a anhidridei maleice în vederea determinării spectrale a acestuia în soluţii industriale. S-a pus problema găsirii unei noi metode analitice eficiente de concentrare a mercurului şi de separare a acestuia de impurităţile însoţitoare în vederea determinării spectrale cantitative a mercurului în diferite soluţii industriale. S-a stabilit că o capacitate ridicată de absorbţie faţă de ionii Hg^{2+} o are un nou tip de sorbent — polimerul format pe bază de sulfură de divinil şi anhidridă maleică. Polimerul arătat extrage ionii Hg^{2+} din soluţii azotice, în care sînt prezenţi în cantităţi mari ionii de Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Al. Se descrie metodologia de lucru, care permite determinarea mercurului în cantitatea minimă de 3 μg/ml.

GOLENTOVSKAIA, I. P., SAULINA, L. P., FROLOVA, M. M., MANŢI. VODA, G. P., AMASOVA, S. V. şi SMAGUNOVA, A. N., Izv. Vîşşih-Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **30**, nr. 2, febr. 1987, p. 47—50.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţa tratamentului termic în vapori de apă asupra structurii dioxidului de siliciu. Date fiind numeroasele utilizări ale dioxidului de siliciu cu diferite structuri cristaline, s-a cercetat influenţa tratamentului termic în vapori de apă (la temperaturi de 375, 400 şi 450°C) asupra SiO_2 amorf. S-a stabilit că în aceste condiţii au los două procese paralele: 1) formarea unei reţele neordonate de cristobalit, ordonarea acesteia şi transformarea în cuarţ; 2) trecerea directă din structură amorfă în cuarţ. Cantitativ predomină procesul 1) care, la temperatură de 450°C, constituie procesul unic. Au fost determinate fazele cristaline intermediare nestabile care apar în timpul tratamentului termic.

LAZAREV, V. B., VOROŞILOV, I. L., PANASIUK, G. P., BUDOVA, G. P., IVANOV, N. I. şi JIGARNOVSKI, B. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **23**, nr. 3, mart. 1987, p. 432—438.

G.G.

Extracţia cu solvent a ionilor de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase cu agenţi tensioactivi neionici şi ionici avînd catenă polioxietilenică. A fost cercetată comportarea la extracţia cationilor de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase a unui nou agent de extracţie, TP, derivat din Triton X—100, adică polietilenglicol-mono [4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenil]-eter, prin introducerea unei grupe fenolice, 2-hidroxi-5-nitrobenzil, la hidroxilul terminal al catenei polietilenglicolice, sinteze fiind efectuată din Triton X-100, etilenglicol şi bromură de 2-hidroxi-5-nitrobenzil. Extracţia cationilor de metale alcaline a fost efectuată în 1,2-dicloretan, extractabilitatea descrescînd în ordinea $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$. Se consideră că între cationii respectivi şi TP se formează un complex 1:1. Constantele de extracţie pentru K, Rb şi Cs sînt aproximativ aceleaşi, în jur de $10^{-9,2}$, în timp ce acelea pentru Na şi Li sînt mai mici cu un ordin de mărime, anume $10^{-10,08}$, respectiv $10^{-10,36}$. O selectivitate similară pentru cationii de metale alcaline a fost observată la extracţia unei perechi de ioni cu liganzi polioxietilenici liniari, neciclici, şi un colorant anionic lipofil, de exemplu la extracţia de K şi Na cu combinarea de 5PEGP, 10PEGP, [polietilenglicol-mono (*p*-nonilfenil)-eter cu 5, respectiv 10 grupe oxietilenice] sau DCH18C6 (diciclohexano-18-coroană-6), ca liganzi neutri, şi DPN [2,5-dinitro-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol]. Spre deosebire de extracţia cationilor de metale alcaline, extracţia metalelor alcalino-pămîntoase de către TP este influenţată considerabil de natura anionilor anorganici prezenţi în fază apoasă. În ceea ce priveşte selectivitatea lui TP faţă de cationii metalelor alcalino-pămîntoase, s-a observat secvenţa: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

SAKAI, Y., SHINMURA, M., OTSUKA, H. şi TAGAGI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 2, febr. 1987, p. 545—549.

E.B.

Extracţia cuprului, nichelului şi cobaltului cu ajutorul acidului dialchilfenilfosforic. S-a cercetat extracţia ionilor Cu^{2+}, Ni^{2+} şi Co^{2+} din soluţii diluate de sulfaţi (circa 2 g/l) cu ajutorul acidului dialchilfenilfosforic, variind următorii parametrii: aciditatea fazei apoase; concentraţia metalelor în cazul prezenţei lor concomitente; timpul de contact între faze; temperatura; concentraţia acidului dialchilfenilfosforic în faza organică. S-a stabilit influenţa reciprocă a metalelor asupra extracţiei lor în fază organică. Au fost determinate valorile constantelor de disociere a acizilor dialchilfenilfosforici şi s-a stabilit că extracţia cuprului, nichelului şi cobaltului are loc mai activ cu acizii dialchilfenilfosforici decît cu acizii di-2-etilhexilfosforici folosiţi uzual în acest scop.

TRAVKIN, V. F., LOSEVA, M. V., BULGAKOVA, V. B., IAKŞIN, V. V. şi LASKORIN, B. N., J. Neorg. Him., **32**, nr. 3, mart. 1987, p. 732—736.

G.G.

Studiul coprecipitării hidroxizilor $Al^{3+}—Ni^{2+}$. Compuşii oxidici din sistemul $Al^{3+}—Ni^{2+}$ fac parte din familia materialelor cu structura spinelilor, care se utilizează drept compuşi magnetici, pigmenţi anorganici, sorbenţi, suport de catalizatori ş.a. S-au cercetat condiţiile de coprecipitare a hidroxizilor corespunzători de aluminiu şi nichel şi s-a studiat structura compuşilor intermediari formaţi, în funcţie de concentraţia soluţiilor iniţiale şi de *p*H-ul de precipitare. Precipitatele obţinute au fost apoi uscate la temperatura de 323 K pînă la greutate constantă. A fost determinată compoziţia fazică şi parametrii reţelei cristaline ale compuşilor spinelici obţinuţi.

KRIVORUCIKO, O. P., TARABAN, E. A. şi BIUANOV, R. A., J. Neorg. Him, **32**, nr. 3, mart. 1987, p. 551—556.

G.G.

Studiul complecşilor fluoruraţi şi cloruraţi de plumb în amestecuri apă—HF. Polarografia în medii extrem de corosive pentru sticlă, ca amestecurile $HF—H_2O$, este accesibilă cu ajutorul capilarelor protejate faţă de mediu. Pe baza acestei tehnici de analiză, lucrarea prezintă un studiu asupra complecşilor fluoruraţi şi cloruraţi de plumb în amestecuri apă—HF. Diminuarea ordinului complecşilor fluoruraţi de la PbF_2 la PbF^+ este în acord cu scăderea activităţii în ioni

fluorurați, $R_0(F)$, măsurați prin creșterea conținutului de HF din soluție. Formarea a două tipuri de structuri cristaline în PbF_2 este în concordanță cu existența a doi complecși în soluție. Formarea PbFCl demonstrează existența complecșilor micși fluorură—clorură, în soluții apă—HF.

BEAUDOIN, R. și MENARD, H., Can. J. Chem., 65, nr. 3, mart. 1987, p. 528—533.

T.S.

SUBSTANȚE PURE

Influența tratamentului termic asupra proprietăților germaniului aliat cu cupru. S-a cercetat influența tratamentului termic, efectuat la temperaturi de 870—1070 K, asupra unor probe de soluții solide suprasaturate de aliaje de germaniu și cupru (concentrația cuprului în aliaje pînă la $2\ 10^{16}$ cm^{-3}). S-a stabilit că, în urma tratamentului termic, se reduce concentrația golurilor în probe, ceea ce atrage după sine scăderea numărului centrelor acceptoare. Variind în mod corespunzător condițiile tratamentului termic, se pot obține probe cu un număr controlat de sarcini electrice.

GVELESIANI, A. A., DEGTEAREV, V. F. și SKUDNOVA, E. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 23, nr. 3, mart. 1987, p. 368—372.

G.G.

Cercetarea seleniurii de cadmiu cristaline nestoichiometrice. Abaterea compoziției chimice a CdSe de la cea stoichiometrică este condiționată de gradul de solubilizare a cadmiului în CdSe cristalină. În vederea efectuării unei cercetări riguroase a proprietăților CdSe nestoichiometrice a fost elaborată o nouă metodă fizico-chimică de mare sensibilitate pentru determinarea unor concentrații de ordinul a $10^{-5}\%$ atomice Cd dizolvate în seleniura de cadmiu. S-a stabilit că în urma tratamentului termic al probelor nestoichiometrice de CdSe la 870—1370 K, cadmiul se prezintă în aliaj sub forma unor defecte ale rețelei, lipsite de sarcini electrice.

HARIF, I. L., BREJNEV, V. I. și KOVTUNENKO, P. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 23, nr. 3, mart. 1987, p. 394—398.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor derivați de celuloză modificată cu un sulfoxid destinați ca membrane permeabile selectiv pentru dioxid de sulf. O serie de derivați de celuloză modificată cu un sulfoxid au fost sintetizați prin reacții de adiție de tip Michael ale celulozei cu sulfoxizi vinilici (metilvinilsulfoxid, etilvinilsulfoxid, *terț.*-butilvinilsulfoxid și fenilvinilsulfoxid), în soluție apoasă de NaOH, la 26—28°C, drept catalizator; rezultă 2-(alchil- sau arilsulfinil)celuloze. Membranele obținute cu derivații de celuloză modificată cu un sulfoxid au fost supuse unor măsurători de permeabilitate pentru gaze ca SO_2, N_2 și O_2. S-a constatat că coeficientul de permeabilitate la SO_2 crește simțitor cu creșterea conținutului funcției sulfoxid din celuloză, în timp ce coeficienții respectivi pentru N_2 și O_2 rămîn neschimbați, ceea ce conduce la o înaltă selectivitate la permeabilitatea SO_2, față de N_2 și O_2, prin membrane din celuloză modificată cu sulfoxid.

IMAI, K., REZUKA, Y., SHIOMI, T. și TAKADA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 2, febr. 1987, p. 753—757.

E.B.

Cercetarea reacției de condensare a acroleinei cu esterul vinil—butilic. 2-Alcoxi-3,4-dihidro-2 H-piranii, rezultați prin condensarea acrolenei cu esterii vinil-alchilici, constituie materia primă inițială pentru obținerea aldehidei glutarice, produs cu largi utilizări tehnice. S-a cercetat cinetica reacției de condensare arătate, s-au determinat valorile constantelor reacțiilor de formare a piranilor și s-a stabilit că selectivitatea reacțiilor studiate depinde de raportul molar dintre produsele inițiale (acroleină și esterul vinil-butilic) și este practic independentă de temperatură.

GOLUBKO, L. A., ROMANOVA, L. G. și FREIDLIN, G. L., J. Pricl. Him., 60, nr. 3, mart. 1987, p. 588—592.

G.G.

Degradarea anormală a dienelor conjugate monosubstituite cu clor prin diozonoliză în metanol. Diozonoliza 4-clor-2,3-dimetil-1,3-hexadienei și (4E)-5-clor-3,4-dimetil-2,4-heptadienei (4b) în metanol conduce la o rupere completă a legăturilor duble și simple din sistemele dionice respective. S-a stabilit mersul acestor reacții de scindare anormală, procedînd la ozonoliza în etape a acestor diene și la identificarea metoxihidroperoxizilor ca intermediari.

GRIESBAUM, K. și BANDYOPADHYAY, A. R., Can. J. Chem., 65, nr. 3, mart. 1987, p. 487—490.

T.S.

Generarea in situ și aplicarea în sinteze a 2-fenilbenzimidazolinei la reducerea selectivă a dublelor legături carbon—carbon ale olefinelor deficitare în electroni. Este descrisă o metodă pentru reducerea selectivă a dublelor legături dintr-o varietate de ofeline deficitare în electroni cu o soluție alcoolică de 2-fenilbenzimidazolină (PBI). Agentul de reducere se poate obține din *o*-fenilendiamină și benzaldehidă, în alcool. Reducerea cetonelor α,β-nesaturate la cetonele saturate corespunzătoare se realizează de asemenea cu PBI, *o*-nitro cu un catalizator de acid Lewis. 1-Metil-2-(o-nitrofenil)benzimidazolina (obținută din reacția dintre *o*-nitrobenzaldehidă și N-metil-2-*o*-nitrofenilendiamină) poate reduce benzilidenmalononitrilul la benzilmalononitril și 1-metil-2-(*o*-nitrofenil)benzimidazol. Reducerile pot fi interpretate printr-un mecanism care cuprinde un transport sincron al unei perechi de hidrogeni sau un transfer secvențial al unei hidruri și al unui proton de la PBI la olefine. Studiul efectuat arată că PBI este un agent reducător blînd, selectiv și folositor pentru reducerea dublelor legături carbon-carbon ale olefinelor deficitare în electroni și prezintă o metodă convenabilă pentru acest tip de reacție. Ca avantaje ale metodei se menționează: prepararea cu ușurință (generare in situ) a agentului reducător; simplitatea operațională; condițiile blînde de reacție (temperatură moderată, prezență de specii ionice nebazice, neacide și nereactive); selectivitate completă; lipsă de reacții secundare; chimiselectivitate ridicată.

CHIKASHITA, H., NISHIDA, S. și MIYAZAKI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 2, febr. 1987, p. 737—746.

E.B.

Rezultate recente ale chimiei carotinoidelor. II. Autorul trece în revistă dezvoltarea recentă a chimiei și biochimiei carotinoidelor. O atenție deosebită se acordă complecșilor dintre carotinoide și proteine, cît și aspectelor utilizărilor medicale. Acestea din urmă includ folosirea carotinoidelor în protecția pielei contra fotosensibilității și rolul lor potențial în terapia îmbolnăvirilor canceroase. Lucrarea menționează, de asemenea, utilizarea diferitelor tehnici spectroscopice și a metodelor de HPLC (cromatografie lichidă de înaltă performanță) în chimia carotinoidelor.

SZABOLCS, J., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 4, apr. 1987, p. 151—157.

A.W.

Elaborarea unui tip original de antidoturi. Utilizarea antidoturilor pentru micșorarea sau suprimarea efectului dăunător al erbicidelor asupra plantelor de cultură reprezintă o concepție nouă în protecția chimică a plantelor. Autorul a elaborat pentru cercetarea rațională a antidoturilor originale o strategie nouă bazată pe corelația dintre reactivitatea chimică și activitatea biologică. El a stabilit că activitatea antidotului se află într-o strînsă legătură cu capacitatea lui de acilare, semnalînd astfel faptul că reacția de acilare este cea răspunzătoare pentru acțiunea protectoare. Pe baza teoriei, autorul a descoperit și dezvoltat un nou tip de antidoturi de erbicide.

DUTKA, F., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 3, mart. 1987, p. 81—86.

A.W.

Noi acizi 5-carbohidroxamic-imidazoli cu acțiune biologică. Avînd în vedere că derivații imidazolici biologic activi posedă grupări nitroheteroalchilitio, s-au preparat o serie de acizi 5-carbohidroxamic-1-benzilimidazolici avînd grupări nitroariltio sau nitroheteroariltio legate la poziția 2 a ciclului imidazol, în vederea evaluării efectului substanței în această

poziţie asupra activităţii biologice. Acidul 1-benzil-2-mercaptoimidazol-5-carboxilic (I) reacţionează cu o serie de halogenuri (II-a-e), în mediu de alcool propilic/KOH sau DMF/alcoxid de sodiu, dînd acizii 5-carbohidroxam²c-1-benzimidazolici 2- substituiţi (V a-e). Se remarcă faptul că 2-brom-5-nitrotiazol (II e), în care halogenul este uşor înlocuibil, reacţionează foarte uşor cu I, în timp ce utilizarea nitrohalogenurilor (II a-d), care sînt mai puţin active decît II e, a necesitat o fierbere prelungită în dimetilformamidă. Acizii carboxilici III a-e au fost uşor transformaţi în clorurile corespunzătoare IV a-e sub reflux în clorură de tionil, în benzen uscat. Încercarea de preparare a acizilor carboxihidroxamici V a-e, prin reacţia dintre clorurile acide IV a-e şi clorhidratul de hidroxilamină în prezenţă de trietilamină, potrivit datelor din literatură, a fost nesatisfăcătoare. Acizii carbohidroxamici V a-c s-au obţinut cu randament bun prin reacţia clorurilor IV a-e cu hidroxilamina liberă, în suspensie eterică. Toţi acizii carbohidroxamici imidazol-1-benzil-2-substituiţi V a-e au manifestat o activitate biologică mai mare decît acidul 5-carbohidroxamic-1-benzimidazol, testaţi pe aceleaşi suşe. Prezenţa grupărilor nitroaril sau nitroheteroaril, legate la poziţia 2 a ciclului imidazolic, determină creşterea acţiunii biologice.

BOSSIO, R., CAPEI, R., MARCACCINI, S. ş.a.. Arzneim. Forsch./Drug. Res. 37, nr. 4 apr. 1987, p. 377—379.

M.M.

Cercetarea este esenţială. Problemele creşterii cristalelor sînt adesea foarte complexe şi pot fi prelucrate numai interdisciplinar. Ele au o considerabilă importanţă de politică economică şi sînt legate de probleme ale economiei de energie, ale obţinerii de energie, ale poluării mediului ambiant, ale biotehnologiei şi microelectronicii. În articol se amintesc aspecte, ca produse cristaline, exemplificate prin sarea de bucătărie, zahărul, acizii graşi, untul de cacao, îngrăşăminte, agenţi pentru protecţia plantelor, monocristalele de siliciu, materiale fotografice (de exemplu AgBr) şi, stadiul ştiinţei şi al tehnicii ilustrat prin cristalizarea acidului stearic, aliajele de Pd-Ag, cristalizarea zahărului. Se discută apoi sarcinile de viitor, în legătură cu care se precizează că există o serie de teorii privind bazele cristalizării, care au fost confirmate prin lucrări experimentale, dar că este necesar a se face o distincţie între: (a) creşterea unor suprafeţe rugoase prin înglobare directă, (b) creşterea suprafeţelor perfecte prin germeni bidimensionali şi (c) creşterea de suprafeţe cu dislocări în şurub, prin spirale de creştere. Pînă mai recent lucrările s-au limitat la o interpretare a determinărilor vitezelor de creştere ca o funcţie de suprasaturare şi de temperatură. Abia foarte de curînd au apărut colective de lucru, care determină de exemplu direct lărgirea în trepte, ceea ce a devenit posibil prin metodele moderne ale microscopiei şi interferometriei şi prin metode de decorare.

LACMANN, R. şi BECKMANN, W., Chem. Ind., 110 nr. 4, apr. 1987, p. 106—110. A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Efectul dispersiei curgerii asupra performanţelor schimbătoarelor. Pot exista mari diferenţe în eficienţa unui schimbător de căldură funcţie de tipul de curgere al celor două fluxuri de fluide, care poate varia de la curgerea tip piston la amestecarea perfectă. Modelarea curgerii este dificilă datorită fenomenelor posibile (zone moarte, curgere locală de tip piston sau cu amestecare, by-pass sau curenţi de recirculare), care necesită aplicarea unor modele cu mai mulţi parametri. În multe cazuri este suficient să se folosească un model cu un parametru, de obicei curgerea tip piston cu dispersie axială. Eficacitatea schimbătoarelor scade substanţial cu creşterea dispersiei, mai ales dacă Pe < 1. În aceste cazuri, dispersia curgerii trebuie avută în vedere în proiectarea utilajelor.

DIAZ, M. şi AGUAYO, A. T., Hydroc. Process., 66, nr. 4, apr. 1987, p. 57—60.

T.S.

Dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu şicane inel şi disc. Şicanele sînt folosite în general în mantaua schimbătoarelor de căldură şi reactoarelor pentru a mări turbulenţa şi, prin aceasta, coeficientul de transfer termic. Cu toate că cel mai frecvent şicanele sînt de tip segment, şicanele inel şi disc au anumite avantaje şi sînt folosite pentru schimbătoare de căldură speciale şi pentru reactoare. Se prezintă relaţiile recomandate pentru calculul coeficienţilor de transfer termic şi căderilor de presiune. La temperaturi ridicate (peste 700°C), coeficientul de transfer termic prin radiaţie poate avea valori semnificative şi trebuie să fie inclus coeficientul de transfer termic interior şi exterior.

RATMASAMY, F., Hydroc. Process., 66, nr. 4, apr. 1987, p. 63—65.

T.S.

Măcinarea şi economia de energie. Măcinarea este cea mai mare consumatoare de energie dintre operaţiile mecanice; ea solicită aproximativ 3% din energia electrică produsă pe plan mondial, distribuţia pe ramură industriale fiind mult variată de la o ţară la alta. În R. P. Ungară, rolul predominant în măcinare îl ocupă producţia de ciment şi măcinarea cărbunilor pentru centralele electrice de forţă. Principala condiţie a economicităţii este evitarea supramăcinării. Analiza proceselor de funcţionare a morilor cu bile, cu role şi cu roţi batante arată că ar fi greu de îmbunătăţit economicitatea realizată pînă în prezent a morilor cu bile, care solicită cea mai mare parte din consumul de energie; morile cu role funcţionînd exclusiv prin presiune ar permite o economie de energie de aproximativ 20%, ele cîştigînd tot mai mult teren. O importanţă fundamentală prezintă utilizarea pentru mori a unor materiale de construcţie corespunzătoare, rezistente la uzură.

BEKE, B., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 3, martie 1987, p. 112—119.

A.W.

Măsurarea simultană a mărimii particulelor şi a vitezei. Măsurarea simultană a mărimii, vitezei şi concentraţiei unor particule disperse în puncte definite ale unor curenţi cu mai multe faze reprezintă un progres important pentru stabilirea caracteristicilor unor asemenea curenţi şi permite optimizarea proceselor corespunzătoare în domenii largi de utilizare. Metoda prezentată are la bază construcţia unui anemometru Laser-Doppler. Se determină diferenţa de fază a semnalelor de lumină dispersată, provenite de la o particulă sferică în mişcare. Această metodă permite pentru prima dată analiza unor procese de transport, de exemplu, în extractoare lichid-lichid, în coloane cu bule, la evaporare sau condensare, la pulverizarea sau separarea de lichide

BAUKHAGE, K., FLOGEL, H.—H. si SCHULTE, G., Chem. Ind. 110, nr. 4, apr. 1987, p. 96—101. A.W.

Investigaţii cu privire la distribuţia timpului de şedere în coloane cu bule, în două faze. — Evaluare şi probleme. Într-un mic rector tehnic, format dintr-o coloană cu bule (debit: 2—4 $l.h^{-1}$) au fost efectuate teste pentru stabilirea timpului de şedere pentru faza lichidă şi cea gazoasă dintr-un sistem de două faze. Marcarea fazei lichide s-a făcut cu ^{140}La, iar cea a fazei gazoase s-a făcut cu ^{133}Xe. Pentru evaluare au fost folosite metoda momentelor şi alte metode indicate în literatură. Prin integrarea numerică a curbei timpului de şedere, stabilit din măsurători, s-a determinat timpul mediu de şedere a fazelor în parte. Numărul echivalent de celule a fost stabilit prin trei căi diferite: cu ajutorul nomogramei lui Pippel; cu ajutorul aproximaţiei lui Irmer; din dispersia funcţiei de repartiţie. Problema esenţială la interpretarea rezultatelor a fost timpul mare de şedere a gazului în reactor. Interpretarea şi simularea matematică a fenomenului au fost făcute pe baza proceselor de absorbţie şi desorbţie ale trasorului gazos în faza lichidă. Se conclude că cercetările prezentate cu privire la timpul de şedere au adus numeroase informaţii referitoare la timpul de şedere şi amestecarea fazelor, iar concepţiile modelare — cuplarea proceselor de absorbţie şi desorbţie ale trasorului gazos în faza lichidă — explica în mod satisfăcător rezultatele obţinute.

GEIKE, R., RICHTER, J., BULLE, H., BURKERT, R. şi MARX, R., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 3, mart. 1987, p. 98—101.

E.B.

Compararea deshidratării la filtrare prin presiune și filtrare prin centrifugare cu modele statistice. Între filtrele-presă și filtrele centrifugale există diferențe apreciabile. Filtrele-presă funcționează de obicei în practică cu presiune constantă, iar filtrele centrifugale, cu turație constantă. De aici rezultă pentru ambele tipuri de aparate o desfășurare aparte a forței de deshidratare. Scopul cercetărilor autorilor a fost determinarea conținutului de umiditate a turtei de filtrare, la varierea parametrilor de funcționare. Din această cauză, filtrarea și deshidratarea au fost considerate împreună și descrise printr-un model statistic. Cercetările au fost efectuate cu o filtru-presă de laborator și o centrifugă cu sită de laborator, iar ca material de testare au fost folosite diferite fracțiuni de bile de sticlă și apă. S-au variat: forța de deshidratare, concentrația solidelor în suspensie, diametrul mediu al particulelor și durata de deshidratare. S-a constatat că conținutul de umiditate a turtei de filtrare este mai mic în filtru-presă decît în filtrul centrifugal, diferența fiind cu atît mai mare cu cît valorile variabililor sînt mai mici. Diferența dintre conținuturile de umiditate este dependentă în primul rînd de dinamica din aparate. La filtru-presă, potențialul pentru fluxul de filtrat se menține constant, pe cînd la filtrul centrifugal, potențialul scade ca urmare a micșorării masei de suspensie. De aici rezultă o comprimare diferențiată a turtelor, care conduce la diferența menționată.

ANIELAK, A. și PIECUCH, T., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 3, mart. 1987, p. 101—103.

E.B.

Reactor de tip nou cu un grad ridicat de transformare. Pe baza exemplului polimerizării în suspensie a acetatului de vinil și al polimerizării acrilamidei în dispersie, a fost verificată performanța reactorului tubular cu agitare, la scară pilot. Reactorul constă din mai multe tuburi cu manta dublă legate în serie, prevăzute cu un ax central de agitare, pe care sînt montate, la anumite distanțe, mai multe agitatoare cu transport radial. În articol sînt analizate probleme legate de durata de ședere în reactor, gradul de transformare și capacitatea de producție, îndepărtarea căldurii și ridicarea la scară și proprietățile polimerilor obținuți. Pe baza experiențelor efectuate se afirmă că acest tip de reactor prezintă următoarele avantaje: (a) datorită distribuției strînse a timpilor de ședere, se realizează grade de transformare mari, cu o împrăștiere mică a distribuției gradelor de transformare; (b) datorită suprafețelor de răcire specifice mari, reactorul dispune de o mare capacitate de răcire; (c) alimentarea reactivilor de-a lungul reactorului oferă posibilitatea influențării proprietăților produsului și a mersului reacției; (d) se pot realiza caracteristici de produse similare celor obținute în reactorul cu agitare discontinuu sau într-o cascadă de reactoare cu agitare în mai multe trepte.

REICHERT, K.-H., Chem. Ind., 110, nr. 4, apr. 1987, p. 111—114.

A.W.

Modelarea unui reactor adiabatic catalitic eterogen. Autorii au studiat modelarea la calculator a reactoarelor tubulare adiabatice, cu funcționare staționară, care realizează reacții exoterme, catalitice de contact. În calculele lor ei au luat în considerație și influența distribuției granulometrice de-a lungul axului patului de catalizator. Pe baza exemplului dehidrogenării oxidative a metanolului, se prezintă corelația dintre randament, profilurile de temperatură, precum și distribuția axială a granulometriei, expunîndu-se în continuare rezultatul optimizării. Sînt relevate cîteva caracteristici ale modelelor matematice ale sistemelor de acest tip.

MARSI, I., FEJES, P. și VARGA, K., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 4, apr. 1987, p. 145—150.

A.W.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Reacția metavanadatului de mangan cu acizii. În procesul de prelucrare a zgurilor de convertizor vanadifere, după calcinarea acestora cu calcar, faza decisivă a procesului o constituie leșierea acidă a produsului rezultat din calcinare. S-a cercetat reacția metavanadatului de mangan, $Mn(VO_3)_2\ 4H_2O$, prezent în zguri, cu diferite soluții acide (H_2SO_4, HNO_3, H_3BO_3) și s-a stabilit că randamentele de leșiere sînt condiționate atît de natura acidului, cît și de concentrația acestuia. Au fost trasate curbele de leșiere, care indică condițiile optime de lucru în funcție de concentrația elementelor utile (Mn, V) în zguri și de regimul de leșiere.

FILIPPOVA, N. V., IVANOVA, G. A., FEDOROV, P. I. și ANDREEV, V. K., J. Neorg. Him., 32, nr. 3, mart. 1987, p. 631—634.

G.G

Cercetarea procesului de formare a cloratului de sodiu în condițiile electrolizei clorurii de sodiu în celule cu diafragmă. În condițiile electrolizei industriale a NaCl în celule cu diafragmă, în anolit are loc formarea unor cantități variabile de $NaClO_3$, care trece prin diafragmă în catolit, provocînd impurificarea acestuia. În vederea evitării fenomenului arătat, s-a cercetat formarea $NaClO_3$ în soluții concentrate de NaCl și s-a stabilit că valoarea concentrației maxime a clorului activ în anolitul celulelor industriale de electroliză, pentru a preveni formarea cloratului de sodiu, nu trebuie să depășească 1,25 g/l (recalculate în hipoclorit de sodiu).

KUBASOV, V. L. și USOVA, T. A., J. Pricl. Him., 60, nr. 3, mart. 1987, p. 524—528.

G.G.

Cercetarea procesului de ardere a sulfului într-un curent pulsator de aer. În vederea măririi randamentului de ardere a sulfului elementar în instalațiile de producere a acidului sulfuric din sulf, s-a cercetat o nouă instalație de ardere a sulfului, prevăzută cu o serie de cuptoare care funcționează într-un regim pulsator de admisie a aerului. În instalația descrisă, aerul, preîncălzit pînă la temperatura de 450—500°C se introduce în camera de ardere prin intermediul unui pulsator cu piston. Combustia sulfului are loc la temperatura de 500—700°C. S-au stabilit parametrii de lucru optimi, care asigură realizarea unei combustii practic complete a sulfului.

KLEPACI, A. S., SELEAKIN, A. P. și VASILIEV, B. T., J. Pricl. Him. 64, nr. 3, mart. 1987, p. 478—480.

G.G.

Regenerarea prafului de zinc prin metodă electrochimică. Autorii au studiat prelucrarea nămolului de zinc format la fabricarea ditionitului de sodiu în praf de zinc utilizabil din nou în procesul de fabricație, prin metodă electrochimică, în instalații la scară de laborator și pilot de laborator. În articol sînt redate lucrările privind dizolvarea nămolului de zinc, purificarea soluției de zinc și electroliza ei, cît și utilizarea prafului obținut la reducerea dioxidului de sulf, în baza cărora autorii au stabilit valorile optime ale parametrilor operațiilor. Ei au conchis că praful de zinc regenerat poate fi utilizat cu un randament similar celui de la utilizarea prafului de zinc existent în comerț și rezultat mai ales ca produs secundar în metalurgia zincului.

ORSZÁG, T. și VASS, B., Magy. Kém. Lapja, 42, nr. 3, mart. 1987, p. 95—102.

A.W.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Procedeu integrat de neutralizare pentru producția de îngrășăminte. La fabricarea îngrășămintelor de tip NPK, fosforul este introdus prin produsele acide provenite de la dezagregarea minereurilor fosfatice cu acizi minerali (denumite „plămădeală"). Aceste plămădeli acide sînt neutralizate cu amoniac, care folosește totodată ca sursă de azot. Plămădelile conțin 35—40% apă, care, la producția îngrășămintelor granulate, trebuie să fie îndepărtată în mare măsură, cu atenția ca vaporii de apă produși să nu împiedice absorbția amoniacului. A fost dezvoltată o nouă tehnologie pentru neutralizare, care a urmărit: micșorarea pierderilor de amoniac; folosirea căldurii de neutralizare pentru evaporarea apei din plămădeli; scurtarea duratei de ședere. Procesul de neutralizare este efectuat în contracurent, în două etape. În prima etapă — într-o coloană de absorbție — plămădeala acidă este preneutralizată, iar în a doua etapă,

— într-un reactor de dispersare —, are loc neutralizarea propriu-zisă a plămădelii pînă la valoarea de *p*H cerută. În reactorul de dispersare reacţionează numai circa 80% din amoniacul introdus. Din amestecul de amoniac nereacţionat şi vaporii de apă rezultaţi în reactor, se separă apă, în două condensatoare, căldura de condensare fiind folosită pentru preîncălzirea plămădelii proaspete, iar amoniacul îmbogăţit este absorbit de plămădeală proaspătă în coloana de absorbţie. Prin introducerea unei coloane de uscare au fost mărite posibilităţile de reglare, concomitent cu creşterea eficienţei reactorului. Circulaţia forţată a plămădelii în coloana de absorbţie a condus la o îmbunătăţire a eficienţei etapei de neutralizare.

SOBOLIK, V., WICHTERLE, K. şi MITSCHKA, P., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 3, mart. 1987, p. 103—105.

E.B.

Descompunerea în trei etape succesive a fosfaţilor naturali cu acid sulfuric. În vederea intensificării procesului de extracţie a acidului fosforic din fosfaţii naturali (apatite şi fosforite) cu ajutorul acidului sulfuric, a fost elaborată o nouă tehnologie de descompunere. Procedeul se bazează pe atacul materiilor prime la temperatura de 90°C, în regimul de formare a anhidritului, folosind un exces de H_2SO_4 (130—220% faţă de necesarul stoichiometric), în trei etape succesive. Prin tehnologia propusă se măresc randamentele de extracţie în P_2O_5 şi creşte concentraţia acidului fosforic rezultat din proces.

CIULKOVA, E. N., BOGDANOVA, S. S., PANOV, V. P. şi TEREŞCENKO, L. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 30, nr. 2, febr. 1987, p. 94—98.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Analiza condiţiilor operative pentru reactoare discontinue de polimerizare. Reacţia de polimerizare are un caracter puternic exoterm, însoţit, în multe cazuri, de o cinetică de tip accelerant, care poate conferi procesului caracterul de „runaway reaction" (reacţie ambalată). În prezenta lucrare se discută problema controlului temperaturii de reacţie în reactoare discontinue prevăzute cu sisteme de mantale. Asemenea control este deosebit de critic în cazul cînd dezvoltarea de căldură este depăşită, fie datorită caracterului autoaccelerant al reacţiei, fie în urma unei eventuale măriri de temperatură, prin care se pot atinge repede condiţiile critice. A fost dezvoltat în acest scop un model matematic pentru studiul stabilităţii unui reactor de polimerizare în suspensie. S-a luat în consideraţie polimerizarea în suspensie a metacrilatului de metil, condus într-un reactor discontinuu. Folosind modelul descris, a fost efectuat un studiu analitic al sistemului, variind principalii parametrii de proces: raportul fază apoasă/fază organică, raportul monomer/iniţiator, fracţiunea volumetrică iniţială a monomerului din faza organică, temperatura din reactor, coeficientul de schimb termic, temperatura apei din manta. Analiza a fost condusă în condiţii de lucru izotermic, cît şi de lucru la temperaturi variabile. Au fost determinate valorile maxim admisibile pentru creşterea temperaturii de reacţie şi vitezei acesteia, în condiţii de securitate. Rezultatele obţinute şi criteriile de securitate propuse pot fi extinse la toate procesele industriale de polimerizare prin radicali liberi.

MASCHIO, G. şi ZANELLI, S., Ing. Chim. Ital. nr. 3—4, mart.-apr. 1987, [supl. Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 4, apr. 1987], p. 2—9.

E.B.

Dezvoltarea unui procedeu tehnic pentru hidrogenarea stereoselectivă a unui produs intermediar al sintezei de L-dopa. În cercetările lor, autorii au urmărit sinteza stereoselectivă a medicamentului L-dopa, adică a (S)-3-(3, 4-dihidroxifenil)-L-alaninei, o etapă de metabolizare a dopaminei. Punctul cheie al sintezei este acidul Z-α-benzoil-amino-(3,4-dimetoxifenil)-2-propenic. Asupra obţinerii acestui compus au fost concentrate lucrările autorilor. Dezvoltarea unui procedeu stereoselectiv tehnic, de hidrogenare a fost dependentă de găsirea unui catalizator original, cu parametrii adecvaţi. Sinteza catalizatorului a fost realizată din fenil-4,6-0-(s)-benziliden-2,3-bis-0-(difenilfosfino)-β-D-glucopiranozidă,drept ligand optic activ, care, împreună cu ciclooctadienacetilacetonat de rodiu, formează un catalizator complex. Punctele esenţiale la trecerea procedeului la scară tehnică au fost: trecerea la scară superioară, anaerobizarea, optimizarea raportului substrat-catalizator şi izolarea şi recuperarea rodiului. Procedeul prezentat permite, prin hidrogenare stereoselectivă la scară 32 mol, sinteza enantiomerului L-dopa la scară tehnică. Raportul catalizator: substrat del 1:2000 este acceptabil din punct de vedere economic. Mărirea şarjelor simplifică problema anaerobizării şi se realizează viteze bune de hidrogenare la randamente optice peste 90% atunci cînd se dă atenţie unei bune amestecări în timpul reacţiei. Întrucît catalizatorul omogen, consumat, nu mai poate fi refolosit pentru hidrogenare, s-a căutat recuperarea rodiului din el, ceea ce s-a realizat prin folosirea unui cationit, urmată de calcinare şi tratare cu clor, $RhCl_3$ rezultat fiind utilizat direct la sinteza catalizatorului.

VOCKE, W., HÄNEL, R. şi FLÖTHER, F.-U., Chem. Tech. (Leipzig) 39, nr. 3, mart. 1987, p. 123—125.

E.B.

Polioli pe bază de materii prime oleochimice. Eteri-alcooli (polioli), care prezintă interes pentru o serie de domenii de utilizare, cum sînt spumele de poliuretan, dispersii şi răşini de turnare din poliuretani, sînt uşor accesibili prin conversia catalizată de acizi a materialelor grase epoxidate cu alcooli mono- şi polivalenţi. Prin intermediul trigliceridelor epoxidate şi al alcoolului oleilic epoxidat se exemplifică modul cum pot fi sintetizaţi polioli cu un număr de hidroxili variabil între limite largi, prin variaţia corespunzătoare a condiţiilor de reacţie sau a componentelor alcoolice. Mai amănunţit sînt ilustrate două domenii de utilizare pornind de la uleiul de soia epoxidat care, prin reacţia cu metanolul, suferă un proces de deschidere a ciclurilor. Este vorba de răşinile de turnare pe bază de poliuretan şi de spumele de poliuretani cu grupe terminale reactive de izocianat pentru flacoanele de aerosoli.

GRUBER, B., HÖFER, R., KLUTH, H. şi MEFFERT, A., Fett Wiss. Tech.-Fat Sc. Tech., 89, nr. 4, apr. 1987, p. 147—151.

A.W.

Scindarea enzimatică a grăsimilor. Scindarea grăsimilor şi a uleiurilor cu abur de înaltă presiune este un procedeu tehnic bine pus la punct. Totuşi, hidroliza enzimatică a grăsimilor rămîne o alternativă promiţătoare, datorită economiilor posibile de energie, selectivităţii de produs mărite şi reducerii degradării termice a reactanţilor. În afară de aceasta, grăsimile, ca materii prime regenerabile, vor cîştiga în importanţă ca substraturi pentru procese tehnice. Pe de altă parte, creşterea valorii produsului în cazul scindării grăsimilor este mică în comparaţie cu multe alte procese, în special în domeniul farmaceutic. Datele cinetice de relevanţă practică sînt rare în acest domeniu. Prezenta lucrare are ca scop umplerea acestui gol. În condiţii relevante din punct de vedere tehnic se realizează o conversie de cel puţin 95% pentru uleiul de soia sau de măsline, prin scindarea enzimatică a grăsimilor într-un reactor cu agitator, la scară de laborator. Concentraţia glicerinei în apă este influenţată de raportul dintre faza de grăsime şi de apă şi pare să fie de o mare importanţă. Dintre mai bine de 30 de lipaze microbiene testate, o enzimă din *Candida cylindracea* este cea mai indicată pentru hidroliza totală: ea manifestă o specificitate largă de substrat, la o activitate specifică ridicată şi scindează toate cele trei legături esterice cu viteze similare. Grăsimi şi uleiuri de importanţă tehnică sînt de asemenea acceptate cu uşurinţă ca substraturi. Influenţa suprafeţei interfaciale dintre faza de ulei şi cea de apă a fost măsurată cantitativ şi interpretată. Viteza de hidroliză a fost determinată atît într-o operaţie discontinuă, cît şi într-una continuă. În ambele condiţii de proces se observă o inhibare severă a produsului. Rezultatele termodinamice şi cinetice arată că conceptul de reactor de tip curgere în bloc, în contracurent, ar fi cel mai indicat. Stabilitatea şi preţul enzimei par să fie factorii majori care limitează dezvoltarea unui procedeu economic de scindare a grăsimilor.

BÜHLER, M. şi WANDREY, CH., Fett Wiss. Tech. — Fat Sc. Tech., 89, nr. 4, apr. 1987, p. 156—164.

A.W.

Eliberarea şi caracteristicile reologice ale cloramfenicolului din unguentele oftalmice. S-au preparat unguente oftalmice cu cloramfenicol şi s-a analizat cantitatea (1% g/g) eliberată din bazele de absorbţie utilizate, cu ajutorul unei membrane celulozice Fischer semipermeabile. S-a constatat că medicamentul este eliberat într-o cantitate mai mare din baza de absorbţie conţinînd lanolină decît din cea conţinînd alcool cetilic. Adăugarea de metabisulfat de sodiu şi edetat de sodiu, la ambele baze de absorbţie, îmbunătăţeşte eliberarea cloramfenicolului din unguentele investigate. Eliberarea cloramfenicolului din ambele baze de unguent de absorbţie şi de emulsie are loc prin cinetici de ordinul unu. Din bazele de unguent-emulsie, eliberarea cloramfenicolului este mai pronunţată, datorită scăderii vîscozităţii. Eliberarea antibioticului din baza de unguent-emulsie A/U are loc într-o mai mare măsură decît din baza de emulsie U/A, ca urmare a solubilităţii în lipide a cloramfenicolului în faza continuă uleioasă a unui sistem de emulsie A/U şi viscozităţii plastice reduse e emulsiei A/U în comparaţie cu cea a emulsiei U/A. Reogramele tipice obţinute reprezintă curbele de curgere a patru unguente cu cloramfenicol. Natura medicamentului influenţează cantitatea eliberată. Cantităţile eliberate de cloramfenicol din bazele de unguent-emulsie sînt mai mari decît din bazele de unguent-absorbţie şi cantităţile eliberate din bazele de unguent emulsie U/A mai scăzute faţă de cele eliberate din bazele de unguent-emulsie A/U. Prin datele reologice se poate conclude că viscozitatea plastică joacă un rol important în eliberarea medicamentului din bazele de unguent.

ATTIA, M. A., SOURDY, H. A. şi EL-SHARAWANY, S. M., Pharm. Ind., **48**, nr. 10, oct. 1986, p. 1196—1199.

M.M.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Efectul tipului de poliol asupra eliberării in vitro a prednisolonului din unguentul de tip U/A. S-au studiat efectele a patru tipuri de polioli cu diferite mase moleculare propilenglicol, polipropilenglicol 1020, 1200 şi 2000 asupra eliberării în vitro a prednisolonului din baze de unguent tip U/A. Viteza de eliberare a prednisolonului din baza de unguent (K) s-a estimat din panta profilului liniar (din reprezentarea grafică). Valorile K, în cazul a patru baze de unguent: 1, 2, 3 şi 4, care au fost de 47,03; 19,04; 12,09 şi, respectiv, $6{,}83 \times 10^{-3}$ mg/cm^2 min$^{1/2}$ pot demonstra relaţia dintre acestea şi masa moleculară a polioliilor. Poliolul cu masa moleculară mai mică (propilenglicol) permite o eliberare mai rapidă a medicamentului, în timp ce unul cu masa moleculară mai mare (polipropilenglicol 2000) va duce la o viteză mai redusă de eliberare a medicamentului. În vederea confirmării acestor rezultate, s-au măsurat vîscozitatea şi viteza de penetrare a apei în cazul bazei de unguent tip U/A şi s-a constatat că nu există nici o diferenţă însemnată privind vîscozitatea aparentă a trei baze de unguent conţinînd polioli de masă moleculară pînă la 1200, dar baza conţinînd polioli cu masa moleculară 2000 a prezentat cea mai mare vîscozitate. Viteza de eliberare a prednisolonului din unguentul de tip U/A a fost proporţională cu viteza de penetrare a apei în bază. Diferenţele de penetrare a apei în baza de unguent probabil sînt determinante dacă procesul de eliberare a medicamentului din bază este neschimbat sau întîrziat.

AHIA, M. A. şi HABIB, F. S., Pharm. Ind., **48**, nr. 11, noiem. 1986 p. 1430—1432.

M.M.

Aplicarea fazei aglomerative a metodei prin pulverizare pentru prepararea comprimatelor de fenilbutazonă şi vitamina B1. S-au granulat fenilbutazonă şi vitamina B1 aplicînd metoda prin pulverizare, s-a studiat efectul timpului de măcinare asupra compactibilităţii granulelor obţinute şi s-a analizat comparativ proprietăţile fizice şi caracteristicile de dizolvare a comprimatelor corespunzătoare cu cele ale comprimatelor obţinute prin metodele de granulare convenţionale. S-au testat cele două substanţe deoarece acestea sînt afectate prin umectarea şi uscarea din timpul proceselor de granulare convenţionale. Omogenitatea atît a granulelor cît şi a comprimatelor s-a îmbunătăţit prin mărirea timpului de măcinare, aceasta datorîndu-se atît îmbunătăţirii proprietăţilor de curgere a amestecului de comprimare cît şi umplerii corecte a matriţelor. Mai buna compresibilitate a granulelor preparate prin această metodă s-ar putea datora densităţii scăzute, care permite o mai bună consolidare, fragmentare şi formare a unei legături mai puternice. S-a demonstrat că, pe măsura măririi timpului de măcinare, creşte şi timpul de dezagregare. Timpul de dezagregare a comprimatelor de vitamina B1 s-a constatat că este mai mare decît cel al comprimatelor de fenilbutazonă, datorită solubilităţii mai mari a primei substanţe şi redusei solubilităţi a celei de-a doua. De asemenea, s-a constatat că viteza de dizolvare a comprimatelor este mai mare în cazul celor obţinute aplicînd metoda prin pulverizare şi scade pe măsura creşterii timpului de măcinare, ca urmare a creşterii rezistenţei mecanice şi reducerii porozităţii.

EL SHABOURY, M. H., Pharm. Ind., **48**, nr. 10, oct. 1986, p. 1199—1202.

M.M.

Sterilizarea la cald a emulsiilor U/A utilizînd baze de cremă neionice. I. Alcătuirea formulei de preparare pentru baze de cremă stabile la căldură. Sensibilitatea la căldură a emulsiilor U/A poate fi înlăturată prin adăugarea unor agenţi cu structură formatoare de gel, cum ar fi celuloza microcristalină şi carboximetilceluloza sodică sau silicatul de Na—Mg 0,5% sintetic. Utilizînd aceşti stabilizatori, o serie de baze de cremă U/A neionice ambalate în tuburi de aluminiu ar putea fi sterilizate la 121°C, timp de 20 minute. Agenţii de stabilizare formează o structură tixotropă de gel într-o fază apoasă continuă, externă, a formulei de fabricaţie şi imobilizează picăturile din faza grasă dispersată chiar atunci cînd aceasta din urmă se lichefiază prin încălzire. Evaluarea comparativă a probelor netratate şi sterilizate, practic nu a prezentat o diferenţă în privinţa proprietăţilor fizice şi cosmetice ale bazelor de cremă.

VON BURDESKA, M. şi ASCHE, H., Pharm. Ind., **48**, nr. 10, oct. 1986, p. 1171—1179.

M.M.

Aplicarea clorurii de polivinil în alcătuirea matricei. S-au preparat matrice pentru comprimatele de clorură de potasiu, utilizînd policlorură de vinil (PVC). Aplicarea corectă a tehnologiei de obţinere a matricelor de policlorură de vinil poate permite obţinerea de comprimate cu eliberare întîrziată. Datele din literatură au prezentat faptul că din respectivele comprimate, sub această formă, principiul activ se eliberează în proporţie de 100%. Dintre toate materiile auxiliare utilizate în comprimarea directă: clorura de polivinil, acetatul de polivinil polietilena, polimerii şi copolimerii acrilici şi metacrilici, primul este cele mai des folosit în producţia de containere de medicamente pentru stocare; de exemplu: saci de infuzii, fiole, tuburi etc. În fabricaţia de PVC sînt utilizate unele materiale care pot fi contaminate sau pot fi toxice. Principalii agenţi contaminaţi: clorură de vinil, plumb, HCl, dietilhexilftalat, nu trebuie să fie prezenţi, la nivel toxic, în policlorura de vinil de uz farmaceutic. Aplicarea de PVC în condiţionarea medicamentelor pînă în prezent nu a fost în mare măsură recunoscută, datorită posibilelor contaminări toxice şi proprietăţilor de adsorbţie. Rezultatele experimentale au pus în evidenţă totuşi că matricele de PVC pentru comprimate permit o eliberare atît în vitro cît şi în vivo a medicamentului, în aceeaşi măsură ca şi în cazul utilizării altor polimeri. În vitro s-a constatat că pentru prepararea de comprimate cu eliberare întîrziată este suficientă o cantitate de PVC de aproximativ 40%.

GAIZER, S. N. B., PINTYE-HODI, K. şi SELMEZZI, B., Pharm. Ind., **48**, nr. 10, oct. 1086, p. 1189—1196.

M.M.

Stabilitatea la stocare a dispersiilor de liposomilecitină din seminţe de soia. III. Carboxifluoresceina (CF) conţinînd liposomi produşi prin diferite metode şi combinaţii de lecitină din soia hidrogenată sau amestecuri de lecitină din soia hidrogenată, respectiv naturală, şi colesterol, a fost analizată, în timpul stocării sub formă de soluţii apoase, la 6, 25 şi

37°C în privinţa următorilor parametrii: mărimea veziculei, eliberarea de carboxifluoresceină şi degradarea fosfolipidică. Cînd s-au stocat la 6°C, liposomii combinaţi ai lipidelor hidrogenate, cu sau fără colesterol, au fost stabili mai mult de 12 luni şi, respectiv, 6 luni (schimbarea mărimii < 10%, eliberarea de carboxifluoresceina < 10%, lisolecitină < 3 mol % creştere). La 25°C, viteza de eliberare a carboxifluoresceinei a fost mai mare, dar ar trebui să scadă prin creşterea concentraţiei în electrolit din dispersie, pînă la 540 mosm.

KIBAUT, P. G. şi STRICKER, H., Pharm. Ind., **48**, nr. 10, oct. 1986, p. 1184—1188.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Fracţionarea propenă-propan. S-a constatat că echilibrul lichid-vapori în sistemul propenă-propan prezintă abateri considerabile de la comportarea unui amestec ideal. Pe baza unei noi corelaţii, care reprezintă foarte bine datele experimentale, se face aprecierea corectă a volatilităţii relative a componentelor. Diagrama de echilibru lichid-vapori la temperatură normală evidenţiază că, pentru o alimentare bogată în propenă, metodele anterior folosite subestimează refluxul minim şi numărul de talere teoretice al zonei de rectificare. Pentru o alimentare bogată în propan, refluxul minim şi numărul de talere teoretice din zona de epuizare sînt supraestimate.

HSU, S., Hydroc. Process., **66**, nr. 4, apr. 1987, p. 43—44.

T.S.

Obţinerea sulfului şi hidrogenului din H_2S. La recuperarea sulfului din gazele industriale în procesul Claus, hidrogenul conţinut în H_2S se pierde sub formă de apă. Noul procedeu propus pentru descompunerea în hidrogen şi sulf a hidrogenului sulfurat constă în reacţia acestuia cu *terţ*-butilantrachinonă pentru a forma hidrochinona corespunzătoare şi sulf. Apoi, hidrochinona este dehidrogenată catalitic formînd antrachinonă şi hidrogen. Reacţiile se desfăşoară într-un solvent polar(N-metil-2-pirolidonă), care are o mare selectivitate de absorbţie a H_2S faţă de CO_2.

PLUMMER, M. A., Hydroc. Process., **66**, nr. 4, apr. 1987, p. 38—40.

T.S.

Proces pentru recuperarea hidrogenului sulfurat din gaze. Noul proces de îndepărtare a hidrogenului sulfurat foloseşte spălarea cu o soluţie oxidantă a gazelor industriale. Soluţia de spălare este apoasă şi conţine carbonat de sodiu şi un compus organic cu azot şi vanadiu. Ca produse se obţin sulful elementar şi un efluent gazos purificat. Calitatea sulfului obţinut (min. 99,9%) permite utilizarea directă în multe aplicaţii, cum ar fi obţinerea acidului sulfuric. Concentraţia hidrogenului sulfurat remanent în gazele purificate poate fi adusă la nivelul de urme, deoarece nu există o limitare termodinamică a eficienţei de recuperare. Procedeul prezintă avantaje economice în comparaţie cu instalaţiile Claus, pentru gaze care conţin mai puţin de 10% H_2S sau la debite foarte mici.

HEISEL, M. P. şi MAROLD, F. V., Hydroc. Process., **66**, nr. 4, apr. 1987, p. 35—36.

T.S.

APE REZIDUALE POLUARE.

Instalaţii de spălarea gazelor pentru gaze reziduale acide şi bazice ţinînd seamă de noul aer TA. La obţinerea multor produse chimice şi farmaceutice, în sistemele de aer rezidual de la reactoare, recipiente de amestecare, tancuri de depozitare şi spaţiile de producţie se adună gaze reziduale, care pot conţine cantităţi mari de componente acide şi bazice, ca de exemplu, acid clorhidric, dioxid de sulf, clorură de tionil, clor, amoniac, amine şi, de asemenea, praf. La conducerea discontinuă a unor procese, la anumite etape ale procesului se pot produce variaţii puternice la cantitatea, concentraţia şi compoziţia gazelor reziduale. Ca urmare se caută ca valorile de emisie stabilite de instrucţiunile tehnice pentru controlul poluării aerului (aer TA) să nu fie atinse. La proiectarea instalaţiilor de spălarea gazelor pentru gaze reziduale acide şi bazice, atenţie deosebită trebuie acordată formării aerosolilor în sistemele pentru aer rezidual şi absorbere. În articol se arată în ce condiţii se pot forma aerosoli, cum poate fi împiedicată formarea lor şi ce spălătoare de gaze sînt adecvate pentru separarea combinată gaz/aerosol. Pentru ilustrarea modului în care principiile cu privire la formarea şi separarea de aerosoli pot fi aplicate în practică la proiectarea unei instalaţii de spălare, se face o comparaţie între două concepte diferite, fundamentale, pentru instalaţii: o instalaţie de spălarea gazelor pentru un sistem integrat de aer rezidual, în care trebuie captaţi şi separaţi concomitent praf, SO_2, $SOCl_2$, HCl, NH_3 şi deci şi aerosoli de NH_4Cl; o instalaţie pentru un sistem de prinderea aerului rezidual cu separarea gazelor acide şi bazice, cît şi cu prinderea directă a aerului rezidual la sursă, la reactoare chimice. Prin prinderea aerului rezidual la sursă se realizează o separare de gaze puternic încărcate, aproape lipsite de gaze inerte, şi de gaze slab încărcate; în acest caz nu apar aerosoli de NH_4Cl. Compararea celor două variante indică o netă superioritate, din punct de vedere economic, a celei de-a doua variante.

SCHABE, K., Chem. — Ing. — Tech., **59**, nr. 5, mai 1987, p. 376—383.

E.B.

Metode pentru imobilizarea contaminărilor de sol. Depunerea de deşeuri şi reziduuri provenite din producţie este legată din ce în ce de mai multe probleme. Există în prezent o serie de metode pentru imobilizarea contaminărilor de sol pentru a separa pentru un timp locul contaminat de vecinătate şi a efectua apoi în timp diferite măsuri de stabilizare, respectiv de dezintoxicare. Unele din măsuri au încă un caracter conceptional, altele au fost deja aplicate în practică. Probleme se pun în următoarele domenii de dezvoltare: sesizarea rapidă la faţa locului a pericolului (exemplu în acest sens: o analiză sistematică a amplasamentului); materiale noi şi tehnologii noi pentru etanşarea unor focare de contaminare (exemplu: noi mase pentru pereţi de etanşare rezistente faţă de substanţe dăunătoare, pentru încapsulări); metode pentru supravegherea în timp îndelungat a barierelor pentru locurile de depozitare (exemplu: valorificarea unor noi metode de supraveghere pentru bariere pentru locuri de depozitare). Pînă în prezent s-a urmărit, în cadrul măsurilor pentru etanşare, să se realizeze o etanşare pentru timp limitat faţă de toate tipurile de apă de profunzime naturale. La etanşarea faţă de contaminări ale solului, pe lîngă cerinţele adresate etanşeităţii, vine şi cerinţa pentru stabilitatea în timp îndelungat a materialelor de construcţie faţă de chimicalii dăunători. Procedee adecvate sînt tehnica şliţurilor şi a pereţilor subţiri, precum şi injectarea unor lichide care formează geluri. Cea mai importantă clasă de asemenea geluri este sticla solubilă cu proprietăţi optime de gelificare. În mod special pentru etanşări verticale se încearcă astăzi o combinaţie între asemenea mase de etanşare şi includeri de materiale plastice.

STAMMLER, M. şi HASS, H. J., Chem.-Ing.-Tech., **59**, nr. 5, mai 1987, p. 393—396.

E.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 495354 sau 496580, int. 148 cont virament 30.14.6.03.01.
B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.

Index 44304.

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

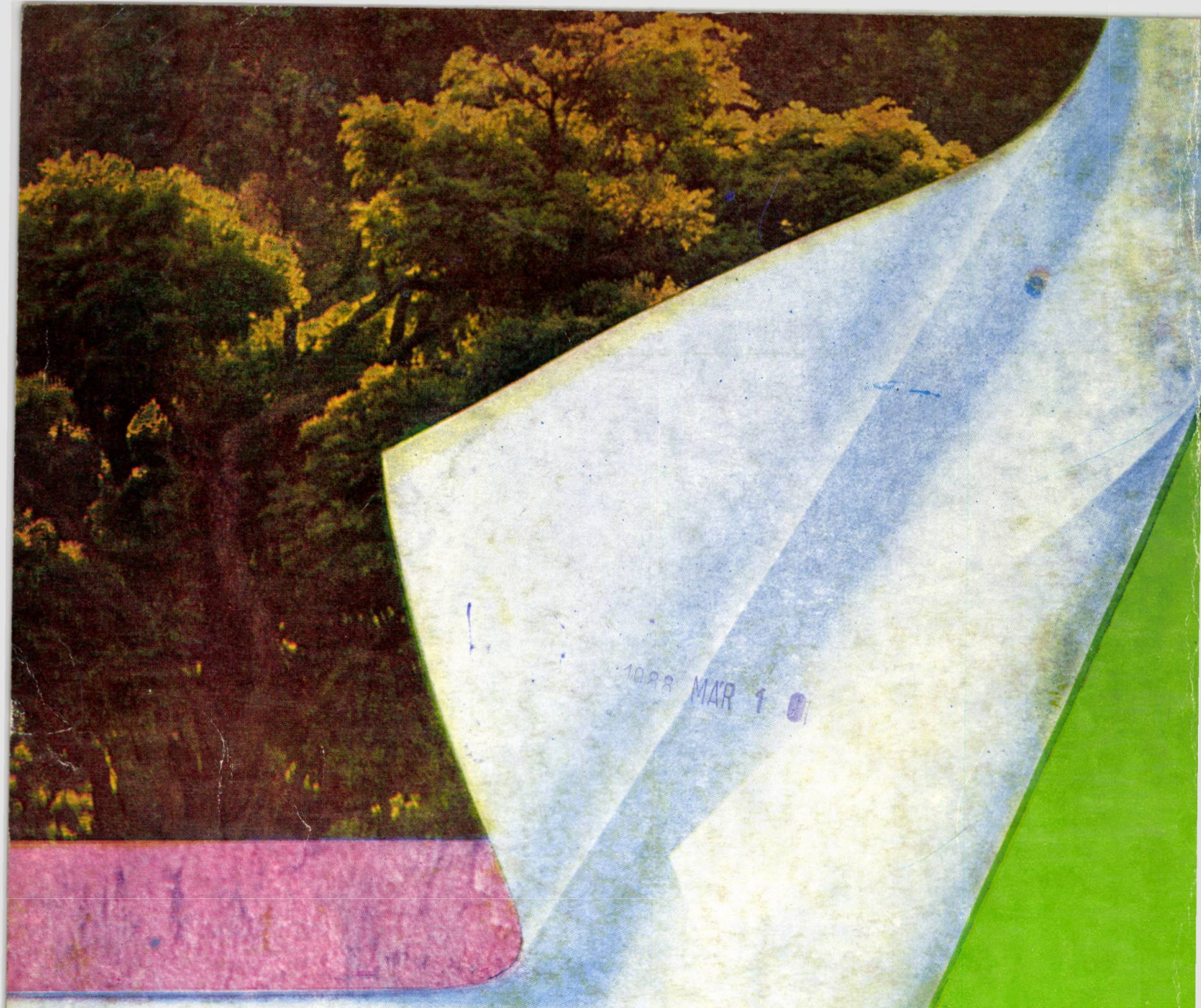
produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Şoseaua Independenţei
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chicor r



INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

cichca
BACAU

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208

04 E 1446
U04

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

octombrie 1987
vol. 38 pag. 865—960
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (10) 865—960 (1987)

10

R 1988 MAR 0 2 Referative

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497

produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for:

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones 49 50 60; 49 50 10
Telex 10073 11489 chico-r

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

octombrie 1987
vol. 38, pag. 865 — 960
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (10) 865 — 960 (1987)

10

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SĂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. CĂLUŞARU

Expresia matematică nenumerică a structurii şi reacţiilor chimice. VI. Procese REDOX şi COLHOM, componente fundamentale ale reacţiilor chimice 869

I. SEBE şi C. GÂNSAC

Coloranţi bazici benzimidazolici 873

A. BLASKÓ

Sinteze organice în cataliza enzimatică. VI. Cinetica hidrolizei enzimatice a N-acetil-D,L-aminoacizilor în cataliza stereoselectivă, a aminoacilazei libere 879

M. SĂLĂJAN, I. DEMETER-VODNÁR, E. GAVRILĂ şi E. CHIFU

Studiul coalescenţei unei picături la o interfaţă lichid—lichid plană. I. Timpi de coalescenţă 882

D. GEANĂ, V. FEROIU şi O. LANDAUER

Calculul presiunii de saturaţie şi al densităţilor ortobarice cu o ecuaţie cubică generală de stare 887

G. CUCULEANU

Calculul concentraţiei produselor secundare anodice în spaţiul de lucru la prelucrarea electrochimică 893

G. MARIA

Estimarea parametrilor modelelor proceselor chimice. III. Utilizarea metodelor fără gradient pentru soluţionarea problemelor de estimare 896

L. IONIŢĂ şi O. MUNTEAN

Modelarea reactoarelor gaz-lichid cu umplutură udată. I. Model matematic 903

F. BUCUR, N. SDRULA şi C. MEDVEDIC

Model matematic şi program de calcul pentru evaporatoare peliculare cu agitare 911

D. CEAUŞESCU şi M. ELIU-CEAUŞESCU

Calculul grafic al erorii de titrare 915

A. PAVEL

Acţiunea distructivă a coroziunii fisurante în componentele instalaţiilor tehnologice petrochimice. I 922

D. COLOŞI-ESCA, M. GABOR, E. TOGĂNEL şi V. V. PAPILIAN

Studiul toxicologic al propilaminelor în vederea stabilirii concentraţiilor maxime admisibile. I. Studiul mono-*n*-propilaminei şi tri-*n*-propilaminei 933

SCURTE COMUNICĂRI

A. WOINAROSCHY

Metodă simplificată de calcul optim al refierbătoarelor coloanelor de fracţionare 938

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. Corelaţii criteriale pentru determinarea timpului mediu de staţionare 938

E. DIACU şi F. G. BĂNICĂ

Oxidarea anodică a amalgamului de nichel în prezenţa cisteinei 939

Biotehnologie 950 • Brevete 951 • Cronică 868 • Documentare 952 • Noutăţi pe meridiane 941 • Recenzii 878, 921, 940

COPERTA: Întreprinderea de Detergenţi — Timişoara

CONTENTS

A. CĂLUȘARU
Nonnumerical Mathematical Expression of Chemical Structures and Reactions. VI. REDOX and COLHOM Processes, Fundamental Components of Chemical Reactions 869

I. SEBE, C. GÂNSAC
Benzimidazole Basic Dyes 873

A. BLASKÓ
Organic Syntheses in Enzymatic Catalysis. VI. Kinetics of Enzymatic Hydrolysis of N-Acetyl-D, L-Aminoacids in Stereoselective Catalysis of Free Aminoacylase 879

M. SĂLĂJAN, I. DEMETER-VODNÁR, E. GAVRILĂ, E. CHIFU
Study of the Coalescence of a Droplet at Flat Liquid-Liquid Interface. I. Coalescence Times 882

D. GEANĂ, V. FEROIU, O. LANDAUER
Calculation of Saturation Pressure and of Orthobaric Densities by a General Cubic Equation of State 887

G. CUCULEANU
Calculation of the Concentration of Secondary Anodic Products at Electrochemical Processing in the Working Space 893

G. MARIA
Estimation of Parameters of Chemical Processes. III. Methods without Gradient Used to the Solving of the Estimation Problems 896

L. IONIȚĂ, O. MUNTEAN
Modelling of the Gas-Liquid Reactors with Wet Filling. I. Mathematical Model 903

F. BUCUR, N. SDRULA, C. MEDVEDIC
Mathematical Model and Calculation Programme for the Stirring Film Evaporator 911

D. CEAUȘESCU, M. ELIU-CEAUȘESCU
Graphical Calculus of the Titration Error 915

A. PAVEL
Destructive Action of the Cracking Corrosion in the Components of the Petrochemical Technological Plants. I 922

D. COLOȘI-ESCA, M. GABOR, E. TOGĂNEL, V. V. PAPILIAN
Toxycollogical Study of the Propylamines for the Establishing of the Maximal Admissible Concentrations. I. Study of Mono-*n*-Propylamine and Tri-*n*-Propylamine 933

BRIEF REPORTS

A. WOINAROSCHY
Simplified Method for the Optimal Calculation of the Reboilers from Fractioning Columns 938

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. Criterial Correlations for the Determination of the Average Residence Time 938

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ
Anodic Oxidation of the Nickel Amalgam in the Presence of Cysteine 939

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Detergents Plant — Timişoara.

СОДЕРЖАНИЕ

А. КЭЛУШАРУ
Математическое числовое выражение структуры и химических реакций. VI. Процессы РЕДОКС и КОЛЬГОМ, основные составляющие химических реакций 869

И. СЕБЕ, К. ГЫНСАК
Основные бензимидазольные красители 873

А. БЛАСКО
Органические синтезы в энзиматическом катализе. VI. Кинетика энзиматического гидролиза N-ацетил-D,L-аминокислот в стереоселективном катализе свободной аминоацилазы 879

М. СЭЛЭЖАН, И. ДЕМЕТЕР-ВОДНАР, Е. ГАВРИЛЭ, Е. КИФУ
Изучение коалесценции капли на плоской поверхности раздела жидкость-жидкость. I. Время коалесценции 882

Д. ДЖАНЭ, В. ФЕРОЮ, О. ЛАНДАУЕР
Расчет давления насыления и ортобарических плотностей с помощью общего кубического уравнения состояния 887

Г. КУКУЛЯНУ
Расчет концентрации анодных побочных продуктов в рабочем пространстве при электрохимической переработке 893

Г. МАРИЯ
Оценка параметров моделей химических процессов. III. Применение безградиентных методов для решения проблем оценки 896

Л. ИОНИЦЭ, О. МУНТЯН
Моделирование реакторов газ-жидкость со смоченной насадкой. I. Математическая модель 903

Ф. БУКУР, Н. СДРУЛА, К. МЕДВЕДИК
Математическая модель и вычислительная программа для пленочных испарителей с перемеливанием 911

Д. ЧАУШЕСКУ, М. ЭЛИУ-ЧАУШЕСКУ
Графический расчет ошибки титрования 915

А. ПАВЕЛ
Разрушающее действие трещинообразующей коррозии в компонентах нефтехимических технологических установок. I 922

Д. КОЛОШИ-ЭСКА, М. ГАБОР, Е. ТОГЭНЕЛЬ, В. В. ПАПИЛЬЯН
Токсикологическое изучение пропиламинов с целью определения допустимых максимальных концентраций. I. Изучение моно-н-пропиламина и три-н-пропиламина 933

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ВОЙНАРОВСКИ
Упрощенный метод оптимального расчета кипятильников колонн фракционирования 938

И. Н. ТОДЯ, Р. З. ТУДОСЕ
Непрерывная флюидизация с дифференциальным контактом. Критериальные корреляции для определения среднего времени стационирования 938

Е. ДЬЯКУ, Ф. Г. БЭНИКЭ
Анодное окисление амальгамы никеля в присутствии цистеина 939

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
На обложке: Комбинат детергентов — Тимишоара.

INHALT

A. CĂLUȘARU

Mathematischer nicht nummerischer Ausdruck der chemischen Reaktionen. VI. REDOX- und COLHOM-Prozesse, Grundkomponenten der chemischen Reaktionen 869

I. SEBE, C. GÂNSAC

Basische Benzimidasolfarbstoffe 873

A. BLASKÓ

Organische Synthesen in der Enzymkatalyse. VI. Kinetik der enzymatischen Hydrolyse der N-Acetyl-D,L-Aminsäuren in der stereoselektiven Katalyse der freien Aminacylase 879

M. SĂLĂJAN, I. DEMETER-VODNÁR, E. GAVRILĂ, E. CHIFU

Untersuchung der Koaleszenz eines Tropfens bei einer flachen Flüssigkeit-Flüssigkeit-Grenzschicht. I. Koaleszenzzeiten 882

D. GEANĂ, V. FEROIU, O. LANDAUER

Rechnung des Sättigungsdruckes und der Orthodruckdichten mit einer kubischen allgemeinen Zustandsgleichung 887

G. CUCULEANU

Rechnung der Konzentration der anodischen Nebenprodukte in dem Arbeitsraum bei der elektrochemischen Verarbeitung 893

G. MARIA

Bewertung der Parameter der Modellierung der chemischen Prozesse. III. Anwendung der Methoden ohne Gradienten zur Lösung der Bewertungsprobleme 896

L. IONIȚĂ, O. MUNTEAN

Modellierung der Gas-Flüssigkeit-Reaktoren mit nasser Füllung. I. Das mathematische Modell 903

F. BUCUR, N. SDRULĂ, C. MEDVEDIC

Mathematisches Modell und Rechnungsprogramm für Filmverdampfer mit Rührung 911

D. CEAUȘESCU, M. ELIU-CEAUȘESCU

Graphische Rechnung des Titrierungsfehlers 915

A. PAVEL

Zerstörende Wirkung der rissbildenden Korrosion in den Komponenten der technologischen petrochemischen Anlagen. I 922

D. COLOȘI-ESCA, M. GABOR, E. TOGĂNEL, V. V. PAPILIAN

Toxikologische Untersuchung der Propylamine zur Bestimmung der maximalen zulässigen Konzentrationen. I. Untersuchung des Mono-*n*-propylamins und des Tri-*n*-propylamins 933

KURZBERICHTE

A. WOINAROSCHY

Eine vereinfachte optimale Rechnungsmethode für die Umsieder der Fraktionierungssäulen 938

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE

Kontinuierliche Fluidisierung mit einem Differentialkontakt. Kriterienkorrelationen für die Bestimmung der mittleren stationären Zeit 938

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ

Anodische Oxydation des Nickelamalgams in der Anwesenheit von Cistein 939

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Waschmittelunternehmen – Timişoara.

SOMMAIRE

A. CĂLUȘARU

Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. VI. Processus REDOX et COLHOM, composants fondamentales des réactions chimiques 869

I. SEBE, C. GÂNSAC

Colorants basiques benzymidazoliques 873

A. BLASKÓ

Synthèses organiques dans la catalyse enzymatique. VI. Cinétique de la hydrolyse enzymatique des N-acétyl-D,L-aminoacides dans la catalyse stéréosélective de l'aminoacylase libre 879

M. SĂLĂJAN, I. DEMETER-VODNÁR, E. GAVRILĂ, E. CHIFU

Etude de la coalescence d'une goutte à une interface liquide-liquide plane. I. Temps de coalescence 882

D. GEANĂ, V. FEROIU, O. LANDAUER

Calcul de la pression de saturation et des densités orthobaryques à une équation cubique générale d'état 887

G. CUCULEANU

Calcul de la concentration des produits secondaires anodiques dans l'espace de travail à l'usinage électrochimique 893

G. MARIA

Evaluation des paramètres des modèles des processus chimiques. III. Utilisation des méthodes sans gradient pour la solution des problemès d'évaluation 896

L. IONIȚĂ, O. MUNTEAN

Modelage des réacteurs gaz-liquide à garnissage mouillé. I. Modèle mathématique 903

F. BUCUR, N. SDRULA, C. MEDVEDIC

Modèle mathématique et programme de calcul pour les évaporateurs pélliculaires à agitation 911

D. CEAUȘESCU, M. ELIU-CEAUȘESCU

Calcul graphique de l'erreur de titrage 915

A. PAVEL

Action destructive de la corrosion fissurante aux composants des installations technologiques pétrochimiques. I 922

D. COLOȘI-ESCA, M. GABOR, E. TOGĂNEL, V. V. PAPILIAN

Etude toxicologique des propylamines en vue de l'élaboration de la concentrations maximales admissibles. I. Etude de la mono-*n*-propylamine et tri-*n*-propylamine 933

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. WOINAROSCHY

Méthode simplifiée de calcul optimal des rebouilleurs des colonnes de fractionnement 938

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE

Fluidisation continue à contact différentiel. Corrélations de critère pour la détermination du temps moyen de stationnement 938

E. DIACU, F. G. BĂNICĂ

Oxydation anodique de l'amalgame de nickel en présence de la cistéine 939

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées **à s'adresser à:**
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Entreprise de Détergents – Timişoara.

Al 4-lea Colocviu de sisteme — modele — informatică și cibernetică

În perioada 19—20 octombrie, s-a desfășurat al 4-lea Colocviu de sisteme — modele — informatică și cibernetică, organizat de Academia R.S.R. — Comisia de sisteme și cibernetică, Academia de Studii Economice — Facultatea de Planificare și Cibernetică Economică, Direcția Centrală de Statistică și Institutul de Cercetare Științifică și Inginerie Tehnologică pentru Tehnica de Calcul și Informatică.

Au participat academicieni, membri corespondenți ai Academiei R.S.R., rectori, cadre din învățămîntul superior, din toate domeniile economico-productive, ingineri, matematicieni, economiști, biologi, medici, agronomi, studenți.

Secțiunile au fost grupate pe trei profiluri: *Sisteme generale — modelare* cu: Dialectică: sistem — modelare — informatică, baza științifică a ciberneticii; *Informatica* cu: Informatica pentru conducerea economică a producției, Sisteme informatice pentru conducerea proceselor tehnologice, Informatica pentru cercetare — proiectare; *Cibernetica* cu: Cibernetica sistemelor vii, Sisteme cibernetice social-economice, Cibernetica industrială, Cibernetica în agricultură, Cibernetica sistemelor din transport și telecomunicații, Cibernetica sistemelor din circulația mărfurilor, Cibernetica în umanistică.

Plenul a debutat cu comunicarea de largă deschidere „Dialectica: sistem—model—informație—cibernetică în condițiile revoluției tehnico-științifice ale dezvoltării economico-sociale", care a reliefat rolul esențial al tovarășului Nicolae Ceaușescu, la progresul general al științei, la dezvoltarea ciberneticii, a aplicării ei în practica social-economică. Autorul comunicării, academicianul profesor Manea Mănescu, președintele Comisiei de sisteme și cibernetică a Academiei R.S.R., a evidențiat conexiunile dialectice pregnante ale teoriilor, sistemelor, modelării, informaticii și ciberneticii, rolul deosebit pe care îl are aplicarea lor în practica științifică, socială, economică, tehnică etc. Autorul a elogiat contribuția tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, președintele Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, la progresul științei și învățămîntului, al tehnicii și tehnologiei în patria noastră.

Ing. Mihail Florescu, membru corespondent al Academiei R.S.R., în comunicarea: „Realizări și perspective ale cercetării-proiectării asistate de calculator", plecînd de la sarcinile ce decurg din documentele partidului, a relevat faptul că ritmurile de creștere, care să situeze țara noastră în rîndul țărilor mediu dezvoltate, nu mai pot fi realizate prin mijloace tradiționale. Revoluția tehnico-științifică aduce răsturnări mari în domeniul științific urmate de aplicații practice de proporții. În momentul de față, „Știința este o forță motrice a istoriei, o forță revoluționară fiindcă, pe de o parte contribuie nemijlocit la lărgirea cunoașterii despre natură, societate și gîndire și la elaborarea concepției științifice despre lume, iar pe de altă parte este o forță nemijlocită a producției materiale și prin aceasta asigură o viață civilizată pentru omenire". Vorbitorul a arătat preocupările Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie în a promova politica partidului privind știința, accentuînd asupra „Programului special privind cercetarea și proiectarea asistate de calculator (CPAC) pe perioada 1986—1990", parte integrantă a planului cincinal 1986—1990. În industria chimică și petrochimică CPAC a fost introdusă, încă în anii 1968—1969, la IPROCHIM și IPIP, cu caracter de pionierat, iar la Centrul de Calcul al MIChP, din anul 1973, s-au dezvoltat și extins aplicații de simulare a instalațiilor și proceselor unitare, atît pentru cercetare și proiectare cît și pentru producție, în vederea optimizării activităților de cercetare-proiectare și investiții, a dimensionării și exploatării optime a instalațiilor, a modernizării lor, precum și aplicații de optimizare a bilanțurilor energetice și a calculelor de deviz, de desen automat a schemelor izometrice și a hărților izonoxe etc. Faptul că pentru 59 lei cheltuiți cu informatica în proiectare s-au obținut 1000 lei economii în proiectare, investiții și exploatare industrială în unitățile pentru a căror proiectare s-a utilizat calculatorul, arată o eficiență ridicată.

În secțiuni, interes deosebit a prezentat comunicările pe teme ca: • Entropia și știința chimică — stud. Cristian Niculescu-Mizil — Institutul Politehnic din București; • Concepția de ansamblu privind activitatea de cercetare-proiectare asistată de calculator la nivelul industriilor chimică și petrochimică — prof. univ. dr. Eugeniu Niculescu-Mizil, ing. Ariadna Gheorghiu — Centrul de Calcul București; • Metodă originală pentru proiectarea optimală asistată de calculator a unei unități de separare izotopică a deuteriului — dr. fiz. Marian Pavelescu — Uzina G - Rm. Vîlcea; • Analiza funcționării în regim staționar cu ajutorul calculatorului electronic a unor coloane de rectificare de la secția solvenți coloranți — C.I.P.A - Rm. Vîlcea — ing. Dan Rusu — Centrul de Calcul, București, ing. Gheorghe Lumezeanu, ing. Horațiu Pop — C.I.P.A. - Rm. Vîlcea; • Modele matematice pentru corelarea parametrilor de reacții cu caracteristicile produsului obținut — mat. Mihai Ionescu, dr. ing. Elena Drăguşin, chim. Maria Ionescu — Centrul de Cercetări Materiale Plastice, ing. Ștefan Ionescu — Combinatul Petrochimic din Pitești; • Analiza utilizării energiei în instalațiile chimice și petrochimice prin simulare pe calculator a funcționării acestora — ing. Adrian Cutcutache — Centrul de Calcul București; • Calculul și desenarea automată a curbelor de conversie pentru rotametrele ROTROM-I produse la I.A.M.C. - Otopeni — mat. Ioan Nistor — Centrul de Calcul București, ing. Horia Moțit — I.A.M.C. - Otopeni; • Limbaj de acceptare a problemei-utilizator pentru optimizarea prelucrării materiilor prime în industria chimică (sistem tip expert) — ing. Mugurel Mircea Ciochină — Centrul de Calcul — București; • Analiza resurselor de hidrocarburi cu ajutorul calculatorului — asist. univ. ing. Sorin Neacșu — Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești; • Model extern și model conceptual în SAD pentru conducerea producției în rafinării — dr. ing. Florin Filip, ing. Alexandru Donciulescu — Institutul de Cercetare Științifică și Inginerie Tehnologică pentru Tehnica de Calcul și Informatică — București, ing. Dumitru Bîră — Combinatul Petrochimic — Brazi; • Clasificări pe două niveluri pentru o problemă de optim la Rafinăria Ploiești — asist. univ. mat. Ion Jarca — Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești; • Conducerea cu microprocesoare a instalațiilor DAV din rafinării — ing. Dumitru Bîră, ing. Anca Gheorghiu, ing. Dorian Cucuteanu — C.I.R.P. — Brazi; • Conducerea procesului de fierbere a celulozei sulfat cu microcontroler — dr. Damian Popescu, ing. Boris Hrehoreac, mat. Nicolae Lațcu, ing. Vasile Zbranca — C.T.C.E. Suceava; • Conducerea numerică directă a proceselor biotehnologice — prof. univ. dr. ing. Ion Dumitrache, asist. univ. ing. Gheorghe Muscă — Institutul Politehnic, București, ing. Mihai Dan Caramihai, dr. biol. Radu Giurcă, dr. ing. Florin Munteanu, ing. Ana Aurelia Chirvase, biofiz. Eugen Marica, dr. biol. Florica Macovei — Institutul de Energetică Chimică și Biochimică din București; • Modelarea matematică a poluării atmosferice — desenarea automată a curbelor izonoxe — ing. Liviu Ioniță — Centrul de Calcul, București, ing. Sorin Strajă — Institutul Politehnic București și altele, legate direct de industria chimică și petrochimică, precum și probleme teoretice generale menite a deschide noi perspective lucrărilor în curs și ulterioare.

Dintre lucrările de excepție, cu puternic caracter teoretic și aplicativ în domeniul social-economic, menționez lucrarea prof. univ. dr. Eugeniu Niculescu-Mizil, cu referire la sisteme cibernetice macroeconomice, intitulată „Unele considerații de ordin teoretic și aplicații privind analogia sisteme vii — sisteme cibernetice social-economice", care deschide perspective noi teoretice și praxiologice a cercetărilor în domeniu, fiind identificate analogii ontogenetice, analogii din punct de vedere al geneticii, al factorilor ereditari, al structurii comportamentului și mecanismului lor de funcționare pentru aceste două categorii de sisteme.

Colocviul, reunind peste 900 autori și coautori, a demonstrat interesul crescut al acestora pentru abordarea sistemică cibernetică a problemelor ce le stau în atenție. Aceasta se înscrie în contextul politicii generale a partidului nostru, și a obiectivelor fundamentale stabilite de Congresul al XIII-lea al P.C.R. care conferă științei și tehnologiei un rol esențial în perioada 1986—1990 și în perspectivă.

ARIADNA GHEORGHIU

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și reacțiilor chimice

VI. Procese REDOX și COLHOM, componente fundamentale ale reacțiilor chimice

C.Z: 541.6: 541.124

Se introduce pentru prima dată termenul de reacții COLHOM *pentru reacțiile de* coligare-homoliză, *alături de termenul* REDOX, *adoptat pentru reacțiile de* reducere-oxidare. *Justificarea introducerii acestui termen se bazează pe faptul că atît reacțiile* colhom, *cît și* redox *sînt elemente fundamentale, ireductibile la forme mai simple, cu ajutorul cărora se pot deduce matricile de reacție pentru transformările heterolitice. Suma componentelor* redox *și* colhom *determină caracterele electrofug-electrofil sau nucleofug-nucleofil. Cu matricile reacțiilor* redox, colhom *și* heterolitice *se poate întocmi operatorul matricial al oricărei reacții chimice.*

For the first time the term of COLHOM reactions is introduced for the coligation — homolysis transformations, together with the REDOX term adopted for reduction-oxidation processes. The introduction of this term is justified by the fact that both the colhom and the redox reactions are fundamental elements, irreductible to simpler forms, by means of which the matrix reactions for heterolytic transformations can be deduced. The sum of the redox and colhom components determines the electrofugic-electrophilic or nucleofugic-nucleophilic character of the reactions. By means of the redox, the colhom and the heterolytic reactions the matrix operator of all the chemical reactions can be drawn up.

Впервые вводится понятие реакции КОЛЬГОМ для реакций совместного коллигачия-гомолиз, наряду с понятием РЕДОКС, принятым для реакций восстановления-окисления. Оправдание введения этого понятия базируется на том, что как реакции кольгом, так и редокс являются фундаментальными элементами, несократимыми до более простых форм, с помощью которых могут выводиться матрицы реакции для гетеролитических превращений. Сумма компонентов редокс и кольгом определяет электрофуг-электрофильный или нуклеофуг-нуклеофильный характер. С помощью матриц реакций редокс, кольгом и гетеролитических можно составлять матричный оператор любой химической реакции.

O tendință nouă a dezvoltării chimiei actuale este reprezentată de efortul dirijat spre fundamentarea matematică a acestei discipline empirice. Dezvoltarea calculatoarelor a accelerat considerabil progresul în această direcție, deoarece varianta clasică de exprimare a structurilor prin combinarea simbolurilor literale cu numere nu este compatibilă pentru dialogul cu calculatorul. S-a pus, deci, problema înlocuirii formulării clasice intuitive prin simboluri matematice echivalente care să fie potrivite pentru stocarea în memoria calculatoarelor și cu care să se poată efectua operații matematice pentru exprimarea transformărilor chimice. Sub aspect practic problema a fost rezolvată cu succes prin exprimarea structurilor și reacțiilor chimice sub formă de grafuri, convertirea acestora în matrici și întocmirea codurilor stărilor de valență posibile ale elementelor (o trecere în revistă a subiectului se poate găsi în ref. [1] împreună cu bibliografia citată acolo).

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București

Cu toate că s-au întocmit rutine de calcul pentru patru milioane de structuri, disponibile comercial și adaptate la calculatoare personale [2], rezultatul reprezintă un succes doar pentru chimia asistată de calculator [3—6]. Deși transpusă astfel în simbolism matematic, chimia a rămas o disciplină empirică, atîta timp cît nu a putut să fie fundamentată pe principii simple, din care să se poată deduce toate celelalte aspecte, independent de complexitatea pe care o prezintă.

În lucrări anterioare [1, 7, 8] s-a arătat că orice operator matricial de reacție poate fi construit cu ajutorul a două matrici 2×2, dintre care una corespunde unei reacții redox, iar cealaltă unei reacții radicalice. Prin analogie cu denumirea sintetică *REDOX*, unanim adoptată din disciplinele electrochimice pentru procesele de reducere și oxidare, în această lucrare se introduce denumirea, de asemenea sintetică, de reacții *COLHOM* pentru desemnarea proceselor reciproc corelate de *co*ligare și *hom*oliză. Introducerea acestui termen este justi-

ficată de faptul că, alături de transformările *redox* monoelectronice, procesele *colhom* (radicalice) sînt procese fundamentale, ireductibile la forme mai simple, după cum se arată în articol.

1. Reacţii REDOX monoelectronice

S-a arătat că procesele *REDOX* monoelectronice cuprind perechea de procese: disocierea oxidativă notată cu $1D_e$ (disociere electronică) şi asocierea reductivă, notată cu $1A_e$ (asociere electronică). În ambele cazuri intervine un transfer de sarcină prin deplasări electronice. Există procedee diferite prin care se pot realiza reacţiile redox: electrochimice, radicalice şi, în general, transformarea speciilor chimice care pot forma ioni cu un număr variabil de sarcini.

1.1 *Disocierea oxidativă*, $1D_e$

Disocierea oxidativă monoelectronică se realizează formal după schema generală următoare:

$$\cdot A_i + A_j \longrightarrow A_i + \cdot A_j \qquad (1)$$

În această reacţie nu s-au notat sarcinile electrice ale speciilor reactante nici înainte, nici după transferul electronului. Dar chiar în această formă, speciile active nu sînt echivalente, datorită prezenţei electronului numai la una dintre componente. Neechivalenţa componentelor centrului de reacţie face procesul de oxidare sensibil la operaţia de permutare, care îl transformă în procesul reciproc de reducere.

Dacă se iau în consideraţie şi sarcinile electrice ale speciilor reactante, atunci reacţia (1) capătă o multitudine de forme, dintre care o serie a fost arătată anterior [1, 7]. În formă matricială reacţia (1) se scrie astfel:

$$\begin{matrix} i & j \end{matrix} \quad \begin{matrix} i & j \end{matrix} \quad \begin{matrix} i & j \end{matrix}$$
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (2)$$

în care operatorul de reacţie se notează cu R_1:

$$\begin{matrix} & i & j \end{matrix}$$
$$R_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (3)$$

Matricea de reacţie nu conţine nici o informaţie asupra sarcinii electrice a speciilor din educt sau produsul de reacţie şi, din acest motiv, pentru toate speciile ionice care compun centrul de reacţie A_i, A_j există acelaşi operator matricial, exprimat de R_1 (3).

1.2 *Asocierea reductivă*, $1A_e$

Schema de reacţie prin care se descrie asocierea reductivă este reacţia (1) în sens invers sau cu indicii permutaţi:

$$A_i + \cdot A_j \longrightarrow \cdot A_i + A_j \qquad (4)$$

Ca şi în cazul precedent, luarea în consideraţie a sarcinilor electrice conduce la o multitudine de forme ale reacţiei (4). În formă matricială această reacţie devine:

$$\begin{matrix} i & j & i & j & i & j \end{matrix}$$
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (5)$$

Operatorul matricial de reacţie este în acest caz următorul:

$$\begin{matrix} & i & j \end{matrix}$$
$$R_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (6)$$

Modificarea sarcinilor speciilor reactante, ca şi a numărului de electroni neparticipanţi nu modifică matricea de reacţie R_2. Aceasta se poate obţine din matricea R_1 prin relaţia [4]:

$$R_2 = \overline{R_1} = -R_1 \qquad (7)$$

În consecinţă, matricile pot fi deduse una din cealaltă. Denumirea adoptată în literatură prin care $\overline{R}$ este considerat ca inversa lui R trebuie înţeleasă în sensul direcţiei pe care o are reacţia chimică. Astfel relaţia dintre eductul E, matricea de reacţie R şi produsul P este [1, 4]:

$$E + R \longrightarrow P \qquad (8)$$

Reacţia inversă este:

$$P + \overline{R} \longrightarrow E \qquad (9)$$

Din (8) şi (9) rezultă că $\overline{R} = -R$, aşa cum s-a notat în (7); cu alte cuvinte, din punctul de vedere al procesului chimic, R şi $\overline{R} = -R$ sînt elemente prin care reacţia se poate realiza în sens direct, şi invers.

Din punctul de vedere al calculului matricial, operaţia de inversare este definită în mod diferit, pe baza operaţiei de înmulţire a matricilor. Astfel se spune că matricile A şi B sînt inverse una în raport cu cealaltă dacă se îndeplineşte condiţia:

$$A \times B = I \qquad (10)$$

Produsul matricilor trebuie deci să fie egal cu matricea unitate I. Din acest punct de vedere matricile R şi $\overline{R}$, prin înmulţire, conduc la valoarea:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (11)$$

Între matricile R şi $\overline{R}$ există o interrelaţie de permutare, deoarece prin schimbarea între ele atît a liniilor, cît şi a coloanelor, fiecare dintre aceste două matrici se transformă în cealaltă. Astfel:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{linii}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{coloane}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (12)$$

Această interrelaţie exprimă tocmai raportul de permutare între matricile R şi $\overline{R} = -R$.

Relaţia de înmulţire a matricilor în formele (10) sau (11) nu are aplicaţii în folosirea operatorilor matriciali care exprimă esenţa transformărilor chimice.

2. Reacţii COLHOM

Procesele *COLHOM* (radicalice) se referă la reacţia de disociere a legăturilor covalente, numită homoliză, şi la asocierea radicalică, numită coligare. În perechea de procese *colhom*, cele două reacţii sînt

în raport reciproc de inversare, spre deosebire de perechea de procese *redox* în care transformările sînt în raport de permutare şi inversare.

Şi în acest caz, problema se tratează în cadrul centrului de reacţie format din două specii atomice, cu respectarea principiului conservării numărului total de electroni.

2.1 *Disocierea radicalică (homoliza)*, D_R

În procesul de disociere radicalică se scindează o legătură covalentă fără transfer de sarcină. Lipsa polarităţii, ca urmare a procesului de homoliză, face ca aceste procese să fie insensibile la operaţia de permutare. Schemele generale de reacţie sînt următoarele:

$$A_i - A_j \longrightarrow {}^{\cdot}A_i + {}^{\cdot}A_j \tag{13}$$

$$A_i = A_j \longrightarrow {}^{\cdot}A_i - {}^{\cdot}A_j \tag{14}$$

$$A_i \equiv A_j \longrightarrow {}^{\cdot}A_i = {}^{\cdot}A_j \tag{15}$$

Exprimate în formă matricială, aceste procese devin:

$$\begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{16}$$

$$\begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{17}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 3 \\ 3 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{18}$$

Matricea de reacţie este, deci, în toate cazurile, următoarea:

$$R_3 = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{19}$$

2.2 *Asocierea radicalică (coligarea)*, A_R

Asocierea radicalică sau coligarea este descrisă de reacţiile inverse (13) — (15):

$${}^{\cdot}A_i + {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i - A_j \tag{20}$$

$${}^{\cdot}A_i - {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i = A_j \tag{21}$$

$${}^{\cdot}A_i = {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i \equiv A_j \tag{22}$$

În transpunere matricială aceste reacţii devin:

$$\begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{23}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{24}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 0 & 3 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{25}$$

Matricea de reacţie este, deci:

$$R_4 = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{26}$$

Sau:

$$R_4 = \overline{R}_3 = -R_3 \tag{27}$$

Această matrice este insensibilă la permutare, deoarece prin schimbarea liniilor şi coloanelor se obţine aceeaşi matrice:

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{linii}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{coloane}} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{28}$$

Produsul matricilor R_3 şi R_4 este:

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 2 & -2 \end{pmatrix} \tag{29}$$

În consecinţă, ca şi în cazul precedent, matricile R_3 şi R_4 nu sînt matrici inverse din punctul de vedere al definiţiei (10) adoptată convenţional în calculul matricial curent. Din punctul de vedere al transformărilor chimice, matricea inversă se defineşte prin schimbarea semnelor elementelor din matricea directă, relaţia (7).

Cu respectarea condiţiei conservării numărului de electroni, matricile R_1 şi R_3 nu pot fi reduse la forme mai simple. Dar, în timp ce matricile R_1 şi R_2 descriu procese reciproc permutate sau inverse, matricile R_3 şi R_4 reprezintă doar procese reciproc inverse.

3. Combinările posibile ale proceselor REDOX şi COLHOM

Luînd în consideraţie matricile de reacţie R_1 şi R_2, se constată că, în acest caz, este posibilă multiplicarea cu un număr întreg, iar matricile rezultate arată numărul de electroni implicaţi în reacţia redox. Transferul a doi electroni reprezintă cazul cel mai important şi mai des întîlnit în practică. Astfel, matricile proceselor *redox* bielectronice sînt:

$$R_5 = 2R_1 = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{30}$$

pentru reacţia de oxidare şi:

$$R_6 = 2R_2 = \begin{matrix} i & j \end{matrix}\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \tag{31}$$

pentru reacţia de reducere.

În reacţiile *colhom* multiplicarea cu doi sau trei a matricii de reacţie ar echivala cu ruperea simultană a două sau trei legături, un caz care nu se întîlneşte în practică. Un interes deosebit îl prezintă, însă, combinările dintre procesele *redox* şi *colhom*, prin care se obţin matricile de reacţie pentru cele patru tipuri de reacţii heterolitice: (1) disociere electrofugă, R_7, (2) asociere electrofilă, R_8, (3) disociere nucleofugă, R_9, (4) asociere nucleofilă, R_{10}, după cum se arată în figura 1. Sensul săgeţilor în această figură arată suma proceselor elementare pentru care se obţine caracterul electrofug-electrofil sau nucleofug-nucleofil al reacţiilor specificate.

În însumarea proceselor elementare, componenta *redox* $(R_1, -R_1)$ introduce elementul sensibil la operaţia de permutare, iar componenta *colhom* introduce elementul caracteristic operaţiei de inversare. În acest fel cele patru tipuri de reacţii heterolitice sînt corelate în felul următor:

$$R_7 \xrightarrow{\text{inversare}} R_8 = -R_7 \quad (32)$$

$$R_7 \xrightarrow{\text{permutare}} R_9 = p_{R_7} \quad (33)$$

$$R_7 \xrightarrow[\text{inversare}]{\text{permutare}} R_{10} = -p_{R_7} \quad (34)$$

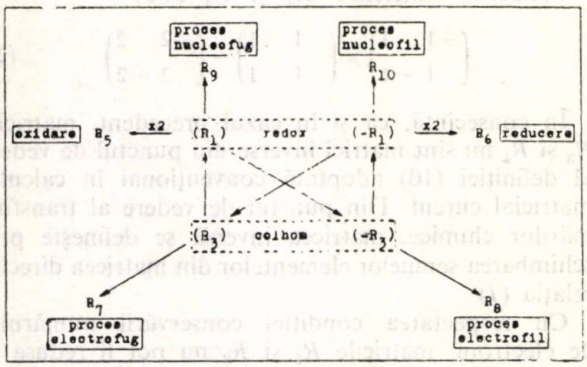


Fig. 1. Generarea operatorilor matriciali ai transformărilor bielectronice (R_5—R_{10}) din matricile fundamentale ale reacţiilor *redox* (R_1,—R_1) şi *colhom* (R_3,—R_3). Suma componentelor de bază indică de asemenea caracterul electrofug-electrofil sau nucleofug-nucleofil.

În acest fel, paralel cu introducerea simbolismului matematic al transformărilor chimice, s-a găsit, pornind de la două elemente de bază, şi legea deducerii simple a oricăreia dintre aceste transformări. Se poate, deci, constata că s-a stabilit o bază, matematic fundamentată, pentru interpretarea uneia dintre problemele de bază ale chimiei, şi anume aceea a transformărilor chimice.

4. Concluzii

1. Alături de termenul adoptat unanim *REDOX* pentru reacţiile de *red*ucere şi *ox*idare, s-a introdus termenul de *COLHOM* pentru reacţiile de *coli*gare şi *homo*liză.

2. Introducerea termenului de reacţii *colhom* este justificată de faptul că aceste procese, alături de cele *redox*, sînt elementele fundamentale, ireductibile la forme mai simple, cu ajutorul cărora se poate modela orice reacţie chimică.

3. S-a arătat că din punctul de vedere al transformărilor chimice, două matrici de reacţie se consideră reciproc inverse, dacă se pot deduce una din cealaltă prin schimbarea semnelor elementelor matriciale. Această definiţie diferă de aceea adoptată în calculul matricial obişnuit, unde două matrici sînt reciproc inverse, dacă produsul lor este egal cu matricea unitate.

4. Folosind metoda operatorilor matriciali de reacţie, s-a arătat că matricile proceselor de reducere şi oxidare pot fi transformate una în cealaltă, atît prin operaţii de permutare, cît şi prin operaţii de inversare în sensul menţionat al direcţiei de desfăşurare a reacţiei chimice.

5. În acelaşi sens, s-a arătat că în transformările *colhom* matricile de reacţie sînt insensibile la operaţia de permutare a liniilor şi coloanelor care le lasă neschimbate, dar se pot corela reciproc prin operaţii de inversare.

6. S-a întocmit o schemă cu ajutorul căreia se arată modul de compunere a operatorilor matriciali pentru reacţiile heterolitice. Suma componentelor *redox* şi *colhom* determină caracterele electrofug-electrofil sau nucleofug nucleofil. Cumatricile reacţiilor *redox*, *colhom* şi *heterolitice* se poate întocmi operatoru lmatricial al oricărei reacţii chimice.

7. Constituirea întregului edificiu al reacţiilor chimice din componente *redox* şi *colhom* face din problema transformărilor chimice un capitol matematic fundamentat al disciplinei chimice.

Bibliografie

1. CĂLUŞARU, A., „Representation of Chemical Structures by Matrices and Computer Algorithms", în curs de publicare.
2. GARFIELD, E., „Index Chemicus goes online with graphic access to three milion new organic compounds. Essays of an Information Scientist: The award of Science and other Essays", Philadelphia, I.S.I. Press, 7, 1985, p. 194.
3. CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C. Vev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 4, 1984. p. 307; CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C., International Chem. Eng., 26, 1986, p. 428.
4. CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C., Rev. Chim (Bucureşti), 35, nr. 7, 1984, p. 598; CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C., International Chem. Eng., 26, 1986, p. 441.
5. KOCA, J., KRATOCHVIL, M., KUNZ, M., KVASNICKA, V. şi MATYSKA, L., Chemie v grafeh (în cehă), LACHEMA, Oborovy podnik, Brno, 1986.
6. KRATOCHVIL, M. şi KOCA, J., Chemie v grafeh (în cehă), LACHEMA, Oborovy podnik, Brno, 1985.
7. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 5, 1987, p. 273.
8. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 6, 1987, p. 461
9. KOCA, J., KRATOCHVIL, M., KVASNICKA, V., MATYSKA, L. şi POSPICHAL, J., Chem. Listy, în curs de publicare.

Intrat în redacţie: 10.VII.1987

ION SEBE
CAMELIA GÂNSAC

Coloranți bazici benzimidazolici

C.Z: 668.8

În lucrare se prezintă sinteza și stabilirea structurii a șase coloranți bazici și a șase coloranți bazici cationici, obținuți prin alchilarea cu dimetilsulfat a primilor. Structura compușilor a fost stabilită prin spectroscopie în IR și UV-VIZ. Cu coloranții cationici sintetizați s-au vopsit fibre de PNA, vopsirile prezentînd rezistențe tinctoriale bune.

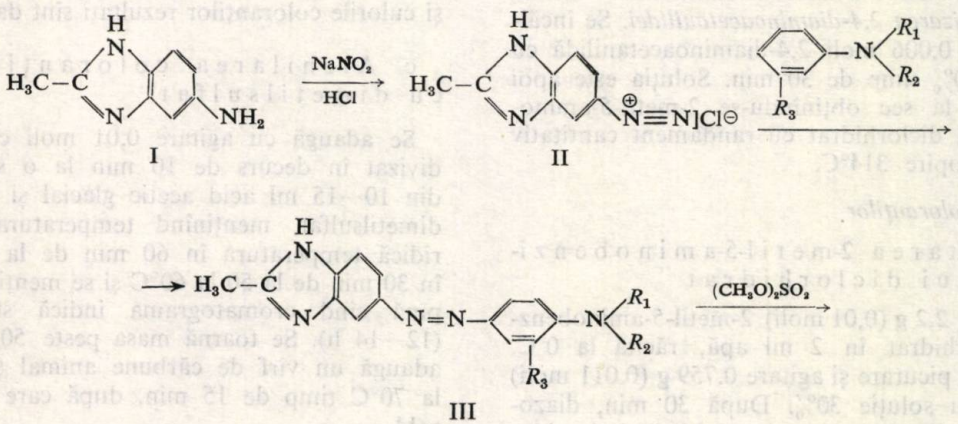
The paper presents the synthesis and establishes the structure of six basic dyes and of six cationic dyes obtained by the alkylation of the former with dimethylsulphate. The structure of the components was established by IR and UV-VIZ spectroscopy. PNA fibres were dyed with synthesized cationic dyes, with good tinctorial stability.

В работе изложены синтез и определение структуры шести основных красителей и шести катионных основных красителей, полученных алкилированием первых диметилсульфатом. Структура соединений была определена с помощью ИК и УФ-ВИД. спектроскопии. Синтетизированными катионными красителями красили акрилонитрильные волокна; краски оказывали хорошую прочность.

Derivații benzimidazolici sînt utilizați în farmaceutică [1] și în sinteze de coloranți organici, de obicei bazici, solubili în uleiuri și grăsimi, folosiți și pentru vopsirea fibrelor pe bază de polimeri sau copolimeri acrilonitrilici în nuanțe intense, acoperind o mare parte a spectrului vizibil, în special galben și roșu [2—4].

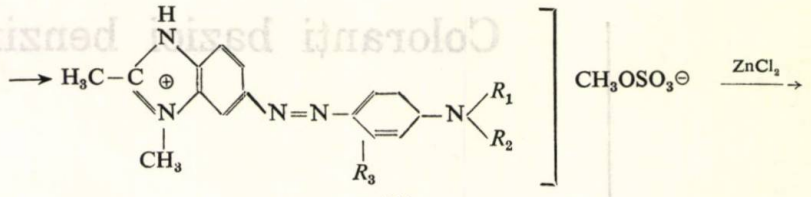
În scopul extinderii gamei de coloranți pe bază de benzimidazol, s-a efectuat sinteza 2-metil-5-aminobenzimidazolului și s-a utilizat drept diazocomponentă în reacția de cuplare cu dimetilanilină, dietilanilină, *m*-N,N-dimetilacetanilidă, N-metil-N-β-ciano-etilanilină, N-etil, N-β-hidroxietilanilină și N-β-cianoetil-*n*-β-acetoxietilanilină.

Coloranții obținuți, de formulă III, au fost metilați, cu formarea coloranților bazici V, conform reacțiilor:

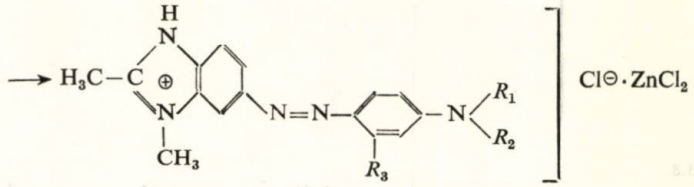


I II III

Dr. chim. ION SEBE și ing. CAMELIA GÎNSAC, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.



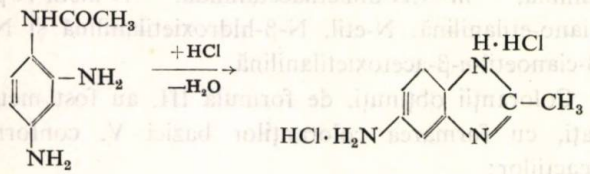
IV



V

IV_1 $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$
IV_2 $R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R_3 = H$
IV_3 $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = NHCOCH_3$
IV_4 $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_2CH_2CN$, $R_3 = H$
IV_5 $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_2CH_2OH$, $R_3 = H$
IV_6 $R_1 = CH_2CH_2CN$, $R_2 = (CH_2)_2OCOCH_3$, $R_3 = H$
V_1 $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$
V_2 $R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R_3 = H$
V_3 $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = NHCOCH_3$
V_4 $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_2CH_2CN$, $R_3 = H$
V_5 $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_2CH_2OH$, $R_3 = H$
V_6 $R_1 = CH_2CH_2CN$, $R_2 = (CH_2)_2OCOCH$, $R_3 = H$

2-Metil-5-aminobenzimidazolul diclorhidrat a fost sintetizat prin ciclizarea 2,4-diaminoacetanilidei [5] în soluție de HCl 10%:



VI VII

Partea experimentală

1. *Sinteza 2-metil-5-aminobenzimidazolului diclorhidrat prin ciclizarea 2,4-diaminoacetanilidei.* Se încălzesc la reflux 0,006 moli 2,4-diaminoacetanilidă cu 4,5 ml HCl 10% timp de 30 min. Soluția este apoi distilată pînă la sec obținîndu-se 2-metil-5-aminobenzimidazolul diclorhidrat cu randament cantitativ și punct de topire 314°C.

2. *Sinteza coloranților*

a. Diazotarea 2-metil-5-aminobenzimidazolului diclorhidrat

La soluția a 2,2 g (0,01 moli) 2-metil-5-aminobenzimidazol diclorhidrat în 2 ml apă, răcită la 0°C, se adaugă prin picurare și agitare 0,759 g (0,011 moli) nitrit de sodiu soluție 30%. După 30 min, diazotarea este terminată (verificare cu hîrtie iodamidonată). Se distruge apoi excesul de acid azotos cu uree în timp de 1 h (reacția cu hîrtie iodamidonată negativă).

b. Cuplarea sării de diazoniu a 2-metil-5-aminobenzimidazolului cu dimetilanilină, dietilanilină, *m*-N,N-dimetilacetanilidă, N-etil-N-β-cianoetilanilină, N-etil, -N-β-hidroxietilanilină și N-β-cianoetil-N-β-acetoxietilanilină

Cuplantele lichide (dimetilanilina, N-dietilanilina, N,-etil-N-β-hidroxietilanilina, N, etil-N-β-cianoetilanilina) se condiționează astfel: peste o soluție formată din 1,1 ml apă și 0,57 ml acid sulfuric 96% se adaugă sub agitare și răcire 0,01 moli amină și 11,5 ml acid acetic glacial. Se ajustează apoi *p*H-ul la valorile 5—5,5 cu acetat de sodiu. Se obține o soluție clară.

Cuplantele solide (*m*-N,N-dimetilacetanilida, N-β-cianoetil-N-β-acetoxietilanilina) se condiționează astfel: se introduc 0,01 moli amină în 20 ml apă și 1,3 ml acid clorhidric concentrat. Se adaugă acetat de sodiu pînă cînd soluția nu mai prezintă reacție acidă față de hîrtia roșie Congo.

Peste soluțiile astfel obținute răcite la 10—15°C se adaugă treptat, cu agitare, soluțiile sărurilor de diazoniu. După terminarea reacției, masa de reacție este adusă la *p*H ~ 12 cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 30%, coloranții precipitați astfel, filtrați și spălați pe filtru pînă la *p*H neutru. Timpii reacțiilor de cuplare, *p*H-ul, randamentele și culorile coloranților rezultați sînt date în tabelul 1.

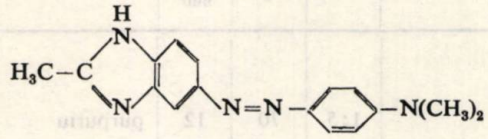
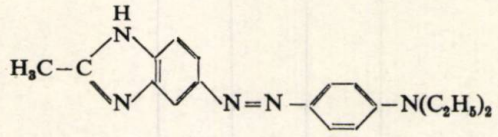
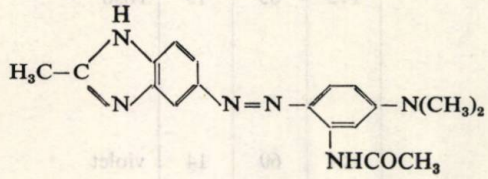
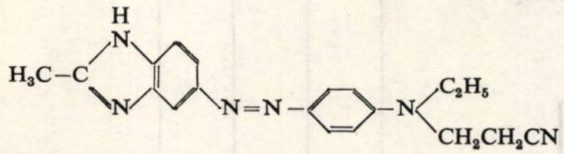
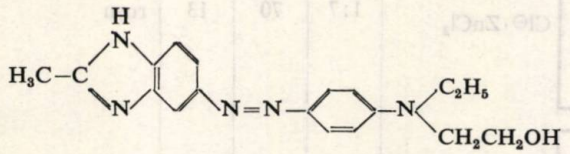
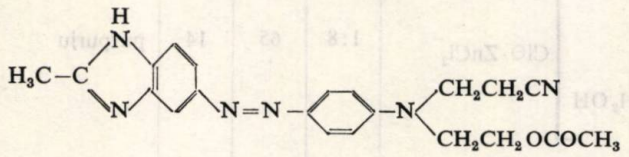
c. Alchilarea coloranților IV_1—IV_6 cu dimetilsulfat

Se adaugă cu agitare 0,01 moli colorant IV fin divizat în decurs de 10 min la o soluție formată din 10—15 ml acid acetic glacial și 0,05—0,1 moli dimetilsulfat, menținînd temperatura la 20°C. Se ridică temperatura în 60 min de la 20 la 50°C și în 30 min de la 50 la 60°C și se menține la 60—70°C pînă cînd cromatograma indică sfîrșitul reacției (12—14 h). Se toarnă masa peste 50 ml de apă, se adaugă un vîrf de cărbune animal și se încălzește la 70°C timp de 15 min, după care se filtrează la cald.

Filtratul ce conține alchilatul se salifiază cu clorură de sodiu și clorură de zinc cînd precipită coloranții ca clorozincați. Se filtrează și se usucă la

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR IV_{1-6}

Compusul	Formula	pH cuplare	Temperatura, °C	Timp cuplare, min	Culoare	η
IV_1		5,5	10	90	maro-gălbui —22—	83,5
IV_2		5	10	90	oranj-strălucitor —5—	82
IV_3		5	5	60	oranj roşcat strălucitor —6—	85
IV_4		5,5	5	60	oliv maroniu —21—	75
IV_5		5	10	90	maro 31	70
IV_6		5,5	5	120	oranj roşcat —6—	68

60°C. Randamentele sînt date în tabelul 2. Puritatea coloranților IV a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie Whatman în eluent amestec de acid acetic glacial — cloroform în procent de 80, respectiv, 20%, iar coloranții V au fost eluați cu acid acetic glacial. Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr la un aparat Specord 75/R Carl Zeiss Jena, iar spectrele electronice au fost determinate cu un spectrometru Specord UV-VIZ Carl Zeiss Jena, în soluție de metanol.

Rezultate și interpretarea lor

Coloranții sintetizați au fost caracterizați prin spectroscopie în IR, în UV-VIZ și analize tinctoriale.

Spectrele în IR

2-Metil-5-aminobenzimidazolul se caracterizează prin asociații de legături de hidrogen intermoleculare și, de aceea, spectrul în IR prezintă o bandă largă între 3 320 și 2 800 cm^{-1}. Întrucît vibrațiile grupelor C—H sînt cuprinse în zona 3 300—3 100 cm^{-1} nu se pot distinge de frecvențele N—H. Dubla legătură C=C din nucleul benzenic duce la apariția în spectru a trei benzi la 1 600, 1 580 și 1 450 cm^{-1}. Benzile caracteristice nucleului benzimidazolic sînt la 1 620 și 1 590 cm^{-1}. Banda de la 1 590 cm^{-1} este intensă datorită conjugării nucleului benzenic cu ciclul imidazolic. Banda intensă de la 1 552 cm^{-1} poate fi atribuită substituției în poziția 2 cu grupa metil.

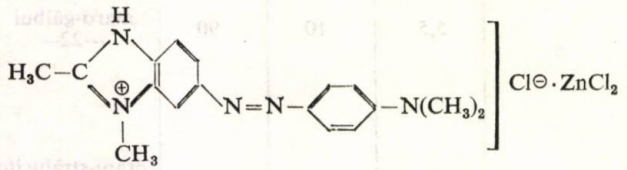
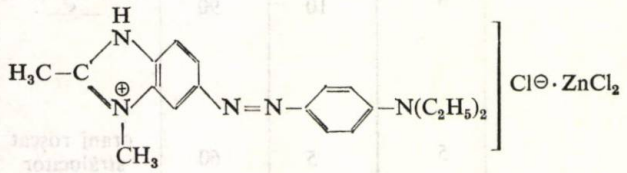
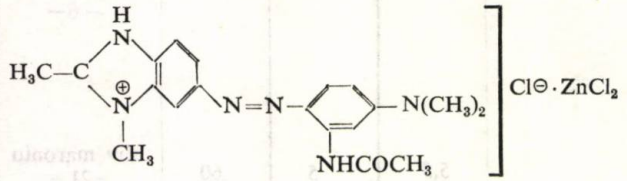
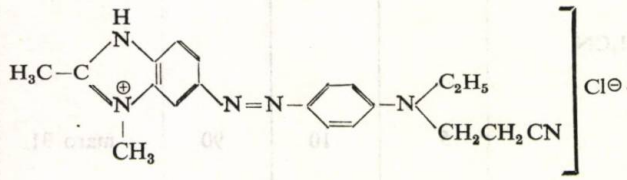
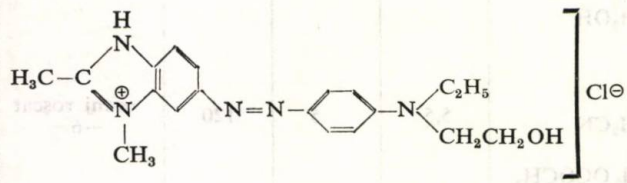
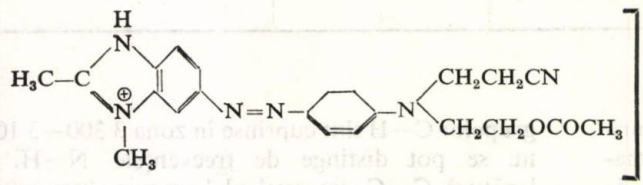
De asemenea, se mai observă în spectru două benzi intense și late în zonele 1 450 și 1 460 cm^{-1}.

Benzile ce apar în intervalul 820 și 1 140 cm^{-1} pot fi atribuite inelului benzenic, iar benzile de la 820—830 cm^{-1} și inelului heterociclic.

În spectrele în IR ale coloranților IV_1—IV_6 se regăsesc benzile caracteristice 2-metilbenzimidazolului și se identifică benzile caracteristice celorlalte unități structurale ale moleculei de colorant, conform datelor de literatură [6], ale căror valori sînt date în tabelul 3.

Tabelul 2

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR CATIONICI V_{1-6}

Compusul	Formula	Raport molar	Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Culoare	η
V_1		1:5	70	12	purpuriu	75
V_2		1:5	65	13	roșu	73,7
V_3		1:4	60	14	violet	67,3
V_4		1:7	70	13	roșu	65,7
V_5		1:8	65	14	purpuriu	60,5
V_6		1:10	70	14	roșu	59,4

Spectrele în UV-VIZ

Spectrul în UV al 2-metil-5-aminobenzimidazolului a fost efectuat în soluție de acid clorhidric. Spectrul este asemănător cu cel al benzenului substituit. Banda cu cea mai scurtă lungime de undă de la 235 nm ($\log \varepsilon = 3{,}61$) este atribuită inelului heterociclic, iar banda cu cea mai mare lungime de undă 274 nm ($\log \varepsilon = 3{,}92$), inelului benzenic.

Substituția cu grupa metil în poziția 2 provoacă o deplasare batocromă a tuturor benzilor. În soluția acidă diluată în care a fost efectuat spectrul, inelul benzimidazolic este protonat, ceea ce duce la imobilizarea perechii de electroni ai azotului bazic, făcîndu-l ușor accesibil rezonanței, formînd ionul de benzimidazol favorabil rezonanței simetrice.

În spectrele în UV-VIZ ale coloranților IV_1-IV_6 (tabelul 3) efectuate în alcool metilic apar benzile caracteristice benzimidazolului la 210 nm, benzenului substituit la 270—325 nm și cromoforului la 430—490 nm [6]. În spectrele coloranților V_1-V_6 benzile în vizibil apar deplasate batocrom astfel:

— 540 nm pentru colorantul V_1;
— 500 nm pentru colorantul V_2;
— 570 nm pentru colorantul V_3;
— 490 nm pentru colorantul V_4;
— 560 nm pentru colorantul V_5;
— 495 nm pentru colorantul V_6.

Coloranții IV_1 și IV_4 prezintă același maxim de absorbție (tabelul 3) cu efect hipercrom, la primul datorat prezenței a trei radicali metil și, respectiv,

Tabelul 3

PRINCIPALELE FRECVENȚE DIN SPECTRELE ÎN IR ȘI PRINCIPALELE MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN SPECTRELE ÎN UV-VIZ ALE COLORANȚILOR IV_1—IV_6

Compus	Spectre în IR — nucleul benzimidazolic											Spectre în UV-VIZ	
	N—H	C=N	C=C	C=C	C=H	N=N	$=CH_2$	$\rangle CH_2$	$\rangle C=O$	C≡N	C—OH	λ, nm	ε
IV_1	ν: 3 320	ν: 1 590	ν: 1 552	ν: 1 580, 1 600 *mi*, 1450	γ: 830 *i* δ: 1 030*i*, 1 140	—	δ_{as}: 1 460 *s* δ_{sim}: 1 370 *s* δ— : 1 030 *i*	—	—	—	—	210 325 430	3 114 2 464 4 325
IV_2	ν: 3 320	ν: 1 590	ν: 1 552	ν: 1 580, 1 600 1 450	γ: 825*i*, 840 *i* δ: 1 020, 1 140 *i*	ν: 1 570 *s*	δ_{as}: 1 450 *i* δ_{sim}: 1 365 *i* δ 1 020 *i*	ν_{as} 3 000 *m* ρ_{etil} 790 *s*	—	—	—	210 270 480	3 836 1 384 6 393
IV_3	ν: 3 320	ν: 1 590	ν: 1 552	ν: 1 580, 1 600 1 450	γ: 820*i*, 856 *i* δ: 1 030*i*, 1 140 *i*	—	δ_{as}: 1 460 *s* δ_{sim}: 1 340 *s* δ 1 030 *i*	—	ν: 1 650 *f.i.* δ_{NH}: 1 550 δ_{NH}: 1 300	—	—	210 295 490	8 270 5 193 7 116
IV_4	ν : 3 320	ν: 1 590	ν: 1 552	ν: 1 580, 1 600 1 450	γ: 820*s*, 859 *s* δ: 1030*i*, 1 140 *i*	ν: 1 577 *s*	δ_{as}: 1 462 *s* δ: 1 030 *i*	ν_{as}: 2 930 *f.s.* ν_{sim} 2 850 *f.s* ρ_{etil}: 780 *s*	—	ν: 2 230 *i*	—	210 270 420	2 500 1 560 3 420
IV_5	ν: 3 320	ν: 1 590	ν: 1 552	ν: 1 580, 1 600 1 450	γ: 820 *i* δ: 1 020*m*, 1 140*m*	—	δ_{as}: 1 460 δ_{sim}: 1 370 *s* δ: 1 020 *m*	ν_{as}: 2 940 *s* δ: 770 *s*	—	—	ν: 1 050	210 280 435	2 700 1 718 1 850
IV_6	ν: 3 320	ν: 1 590	ν: 1 552	ν: 1 580, 1 600 1 450	γ: 830 *i* δ: 1 050*i*, 1 160 *i*	ν: 1570 *s*	δ: — 1 050 *i*	ν_{as}: 2 990 *s* ρ 760	$\nu_{c=0}$ 1 735 *f.i.* $\nu_{c=0\ as}$ 1 245	ν: 2 280	—	210 280 470	6 230 4 525 6 715

unui radical metil, la al patrulea, radicali cu efect respingător de electroni. Astfel se explică şi deplasarea semnalului benzenului disubstituit de la 325 nm la primul, la 280 nm foarte slab la al patrulea.

Coloranţii IV_2 şi IV_3 prezintă un maxim de absorbţie la 480, respectiv, 490 nm, cu efect hipercrom la IV_3. La colorantul IV_3, există, de asemenea, o conjugare a cromoforului $-N=N-$ cu cromoforul $>C=O$, care explică deplasarea batocromă faţă de IV_1 şi IV_4.

Analize tinctoriale

Cu coloranţii V_1-V_6 s-au vopsit fibre poliacrilonitrilice la 90°C în soluţie apoasă acidulată cu acid acetic glacial timp de 60 min. Ceilalţi parametri ai procesului de fixare au fost:

— raportul de flotă 1:50 (1 solvent/kg de fibră);
— concentraţia colorantului 2 (g/100 g fibră);
— *p*H-ul 5,5.

După vopsire, fibra are culorile: roşu purpuriu cu colorantul V_1, roşu ecarlat cu colorantul V_2, violet cu colorantul V_3, roşu cu colorantul V_4, roşu purpuriu cu colorantul V_5 şi roşu bordo cu colorantul V_6. Nuanţele au fost comparate cu cele etalon şi s-au încadrat în scara internaţională. Determinările efectuate cu mostrele vopsite au scos în evidenţă afinitatea coloranţilor pentru materialul textil vopsit şi rezistenţele tinctoriale bune la lumină, tratamente umede şi frecare.

Concluzii

S-a prezentat sinteza a şase coloranţi bazici care au fost trecuţi prin alchilare în coloranţi bazici cationici a căror structură a fost verificată prin spectroscopie în IR şi în UV-VIZ. Vopsirea fibrelor PNA cu aceşti coloranţi arată calităţile lor tinctoriale bune şi deci utilitatea lor practică.

Bibliografie

1. WILLITZER, M. şi BRUNING, H., Pharmazie, 33 nr. 1, 1978, p. 308.
2. MEISTER, L. şi BRÜNING, H., Brevet R.F.G. nr. 1469731, 1969.
3. MEISTER, L. şi BRÜNING, H., Brevet R.F.G. nr. 1816985, 1970.
4. NOACK, H., RAUNER, W., PLEIFER, K. şi PUHLMANN, G., Brevet R.F.G. nr. 2031561, 1971.
5. URSEANU, F., SEBE, I., POPESCU, D., UNTEANU, O. şi MOISE, V., Industria uşoară, **32**, nr. 6, 1981, p. 266.
6. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I. „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

Intrat în redacţie: 19.I.1987

recenzii

M. STRĂJESCU, M. VICOL, S. JELERIU şi F. MĂRGINEANU: **Fixarea azotului.** Seria „Tehnica la zi". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987, 86 pag.

Azotul este, alături de fosfor şi potasiu, un element nutritiv, fără de care plantele nu se pot dezvolta. În condiţiile actuale ale agriculturii, pentru compensarea pierderilor de azot din sol se utilizează administrarea fertilizanţilor chimici cu acest element.

Deoarece obţinerea fertilizanţilor cu azot legat este dependentă de tehnologii energointensive, care folosesc ca materii prime hidrocarburile, s-a pus problema găsirii unor tehnologii blînde de fixare a azotului molecular. Una din căile neconvenţionale propuse constă în fixarea biologică a azotului cu ajutorul unor sisteme catalitice ce conţin ioni de metale tradiţionale, în prezenţa unor reducători puternici, care să folosească ca sursă de hidrogen protonii mediului de reacţie ca, de exemplu, din apă la temperaturi şi presiuni joase. O altă metodă, în atenţia cercetătorilor, se bazează pe modificarea genetică pentru a face posibilă trecerea genelor (nif) de la bacteriile fixàtoare de azot în alte bacterii sau chiar în plante. Lucrarea este împărţită în 10 capitole. În primul capitol, de generalităţi, autorii definesc, pe scurt, ce se înţelege prin termenul de fixare a azotului şi se precizează că, în prezent, singurul procedeu de fabricare a amoniacului este cel de tip Haber — Bosch, care, cu toate perfecţionările aduse, este energointensiv datorită parametrilor de lucru ridicaţi (temperatura şi presiunea). Pentru a se realiza, în viitor, o tehnologie neconvenţională de fixare a azotului molecular la temperaturi şi presiuni joase sau moderate, se fac cercetări cu catalizatori, pe baza de combinaţii ale unor metale tranziţionale.

Aceste tehnici noi urmăresc fixarea azotului în medii aprotice şi în medii protice. În capitolul al doilea, se face o scurtă incursiune în industria amoniacului, în prezent şi perspectivă, cu referiri la ţara noastră. Capitolul al treilea este dedicat chimiei azotului.

În cel de-al patrulea capitol, sînt discutate posibilităţile de fixare a azotului prin cataliza eterogenă la fabricarea amoniacului. Capitolul al cincilea se ocupă de aspectele termodinamice ale fixării reductive a azotului. Cel de-al şaselea capitol tratează aspectele legate de fixarea biologică a azotului, iar capitolul al şaptelea despre fixarea azotului prin coordinare (aducţi cu N_2). Fixarea azotului molecular în medii aprotice şi fixarea azotului în medii protice formează subiectele celui de-al optulea, respectiv al noulea capitol. În capitolul al zecelea, de concluzii, se arată că modelarea proceselor naturale de fixare a azotului este singura tehnică ce trebuie avută în vedere pentru depăşirea procedeului convenţional de fabricare a amoniacului şi pentru asigurarea necesităţilor de hrană ale omenirii. Lucrarea, prin conţinutul ei, prin stil şi prezentare, se adresează nu numai specialiştilor, dar şi unui număr larg de cititori care doresc să-şi îmbogăţească cunoştinţele în domeniul fertilizanţilor cu azot şi al modului de fixare a acestuia.

C. A. COCIAŞU

ANDREI BLASKÓ

Sinteze organice în cataliza enzimatică

VI. Cinetica hidrolizei enzimatice a N-acetil-D,L-aminoacizilor în cataliza stereoselectivă a aminoacilazei libere*

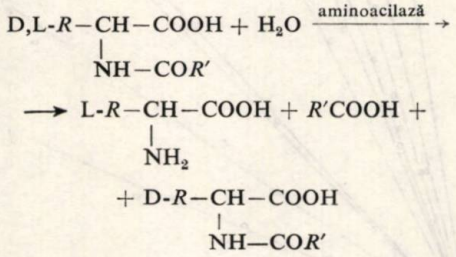
C.Z.: 577.15:66.097.3:542.938

A fost studiată cinetica hidrolizei stereoselective a unor N-acetil-D, L-aminoacizi, folosind aminoacilază microbiană (A. oryzae). *Viteza maximă de reacție este proporțională cu concentrația enzimei. Au fost calculate constantele Michaelis,* K_m *și constantele de scindare a complexului enzimă-substrat,* k_2 *pentru 13 aminoacizi N-acetilați și s-a stabilit că 8 aminoacizi din seria L, dintre cei studiați, pot fi obținuți pe cale enzimatică folosind* A. oryzae *aminoacilază.*

The kinetics of the stereoselective hydrolysis of some N-acetyl-D,L-aminoacids was studied by means of microbial aminoacylase (A. oryzae). The maximal reaction rate is proportional to the enzyme concentration. The k_m *Michaelis constants were calculated, as well as the* k_2 *scission constants of the enzyme-underlayer complex for 13* N-*acetylated aminoacids. The conclusion was that 8 out of the studied amino-acids from the L series may be obtained by enzymatic means using A. oryzae aminoacylase.*

Была изучена кинетика стереоселективного гидролиза некоторых N-ацетил-D, L-аминокислот применяя микробную аминоацилазу (A. oryzae). Максимальная скорость реакции пропорциональна с концентрацией энзимы. Рассчитывались константы Микаелиса K_m *и константы расщепления комплекса энзим-субстрат к для 13 И-ацетилированных аминокислот и было установлено, что 8 изученных кислот из серии могут быть получены энзиматическим путем применяя A. oryzae аминоацилазу.*

Aminoacilaza, enzimă din clasa N-acilaminoacid-amidohidrolazelor (EC 3.5.1.14), se obține prin extracție din țesuturi animale (rinichi de porc) [1] sau din culturi microbiene [2—8]. Ea catalizează dezacilarea stereospecifică a N-acil-D,L-aminoacizilor, ducînd la L-aminoacizi și N-acil-D-aminoacizi:



Substratele preferate pentru hidroliza enzimatică sînt acilderivații aminoacizilor aromatici și cei ai aminoacizilor alifatici cu catenă neramificată hidrofobă. Acilderivații acizilor glutamic și aspartic precum și dicloracilderivații glicinei și leucinei nu sînt substraturi specifice pentru aminoacilază [9]. Acetilalanina, acetilglutamina și acetillizina hidrolizează încet în prezența aminoacilazei din rinichi de porc.

Cu toate că este vorba de una și aceeași enzimă, aminoacilaza din rinichi de porc prezintă activități diferite față de cea microbiană, pentru substrate identice. Proprietățile chimice și catalitice ale aminoacilazei din rinichi de porc au fost studiate detaliat, dar despre aminoacilaza microbiană se cunoaște destul de puțin. Deși extractele enzimatice, în cazul aminoacilazei din *Aspergillus oryzae* prezintă activități specifice mai mici decît cele în cazul enzimei din rinichi de porc, pentru procesele industriale, unde guvernează factorul economic, importanță prezintă numai cea microbiană.

Temperatura favorizează reacția enzimatică pînă la un anumit punct, peste care are loc denaturarea termică a enzimei. Aminoacilaza are activitate maximă în jurul temperaturii de 50°C. Spre deosebire de temperatură, *p*H-ul optim de lucru variază de la un substrat la altul. Hidroliza acetilalaninei și a cloracetilalaninei cu aminoacilază din rinichi de porc prezintă un maxim la *p*H 8,5, pe cînd a cloracetilfenilalaninei, la *p*H 6 [9].

* Nota a V-a a apărut în Buletinul Institutului Politehnic — Timișoara, nr. 46, 1987.

Ing. ANDREI BLASKÓ, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — Timișoara.

Activitatea aminoacilazei depinde de prezența ionilor metalici. În afară de Co^{2+} și Zn^{2+}, ceilalți ioni metalici sînt, în majoritatea cazurilor, inhibitori ai aminoacilazei. Conținutul de Zn^{2+} al moleculei de aminoacilază este de 5,86 $\pm$ 0,3 atomi [9], ea putînd fi activată prin ioni de Co^{2+}, ca majoritatea amidohidrolazelor.

În separarea izomerilor optici ai D,L-aminoacizilor cu aminoacilază liberă, se pornește de la derivatul N-acetilat, care conține ioni de Co^{2+} la *p*H 7,5.

Scopul acestei lucrări este de a stabili parametrii cinetici ai reacției de hidroliză stereoselectivă a N-acetil-D,L-aminoacizilor folosind aminoacilază liberă *(A. oryzae)*.

Partea experimentală

Determinarea activității aminoacilazei libere

Activitatea aminoacilazei a fost determinată prin metoda dinamică de analiză incubînd 10 ml N-acetil-D,L-metionină 0,1 M *p*H 7,5 cu 1,5 mM $CoCl_2$, 10 ml tampon fosfat 0,1 M, *p*H 7,5 și 10 ml soluție de enzimă solubilă, la 37°C timp de 16 min.

Concentrația activității enzimatice $[E_0]$ s-a determinat prin metoda vitezei inițiale, prelevînd probe din timp în timp în care s-a determinat concentrația L-metioninei eliberate (metoda colorimetrică cu ninhidrină [10]). Din corelarea liniară a concentrației L-metioninei cu timpul de reacție, se determină panta dreptei care reprezintă viteza inițială de hidroliză, exprimată în μmol L-metionină/ml.min, adică $[E_0]$ (U/ml).

Măsurători cinetice

Determinarea parametrilor cinetici ai reacției de hidroliză stereospecifică a N-acetil-D,L-aminoacizilor s-a făcut prin studiul influenței concentrației substratului asupra vitezei inițiale de reacție, incubînd 2, 3, 5 și 10 ml N-acetil-D,L-aminoacid 0,1 M *p*H 7,5 conținînd 1,5 mM $CoCl_2$ cu 18, 17, 15 și 10 ml tampon fosfat 0,1 M *p*H 7,5 și cu 10 ml soluție de enzimă, la 37°C timp de 16—32 min cu agitare magnetică. Se prelevează probe la 2—4 min și se determină concentrația L-aminoacidului în probă (metoda colorimetrică cu ninhidrină [10]).

Se reprezintă variația concentrației L-aminoacidului în timp, panta dreptei reprezentînd viteza inițială de hidroliză. Reprezentarea Lineweaver-Burk ($1/v_i$ în funcție de $1/[S]$) dă viteza maximă de reacție, V și constanta Michaelis, K_m.

Rezultate și discuții

Hidroliza enzimatică a N-acetil-D,L-aminoacizilor poate fi considerată o reacție în două trepte între enzima E și substratul S:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + \text{produse}$$

Viteza inițială de reacție, scrisă în termeni de parametri cinetici V și K_m, este $v_i = V[S]/(K_m + [S])$, în care $K_m = (k_2 + k_{-1})/k_1$, iar $V = k_2[E_0]$; $[S]$ și $[E_0]$ sînt concentrațiile inițiale de substrat și de enzimă.

Procedeul cel mai utilizat pentru calcularea lui V și K_m este cel al lui L i n e w e a v e r și B u r k [11] care inversează expresia ecuației de viteză.

Deoarece puritatea enzimelor este de cele mai multe ori necunoscută, ele fiind active și la concentrații mici, pentru caracterizarea soluțiilor de enzime nu se folosesc, în general, unități comune de concentrație. În loc de acestea, soluțiile enzimatice sînt descrise în termeni de unități arbitrare U, de obicei raportate la 1 ml soluție sau 1 mg proteină [12, 13].

Multiplicînd ecuația Lineweaver-Burk cu $[E_0]$,exprimat în U/ml, se obține:

$$\frac{[E_0]}{v_i} = \frac{K_m}{k_2} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2}$$

Prin reprezentarea grafică a lui $[E_0]/v_i$ în funcție de $1/[S]$, se obțin valorile constantei Michaelis aparente și ale constantei de viteză k_2 de trecere a complexului ES în produse.

Substratul specific față de care se raportează activitatea aminoacilazei este N-acetil-D,L-metionina [10].

Pentru determinarea parametrilor cinetici K_m și k_2 au fost testați o serie de aminoacizi N-acetilați la concentrații între $3{,}33 \times 10^{-3}$ și $16{,}67 \times 10^{-3}$ M folosind aminoacilază liberă la concentrații ale activității enzimatice între 0,05 și 0,2 U/ml, la 37°C și *p*H 7,5.

Viteza maximă de reacție variază liniar cu concentrația activității enzimatice, ceea ce dovedește mecanismul Michaelis — Menten cu un singur intermediar de reacție (fig. 1).

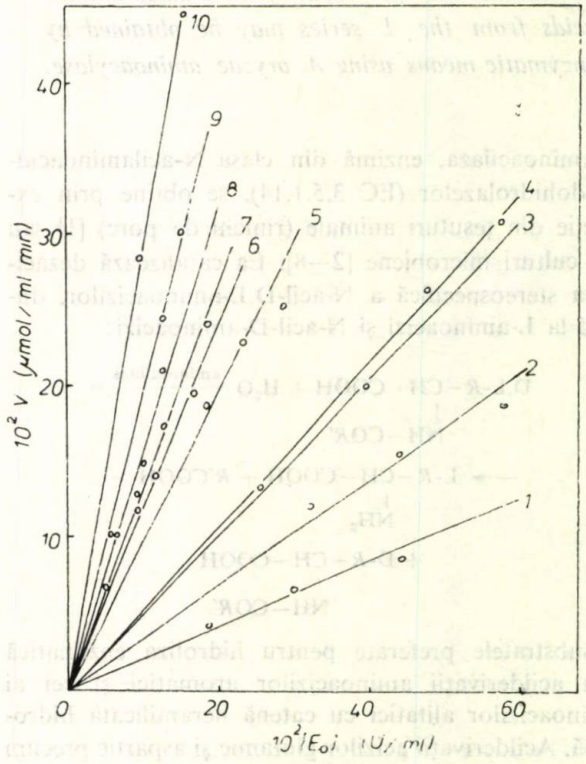


Fig. 1. Dependența vitezei maxime de reacție de concentrația activității enzimatice pentru reacția de hidroliză stereoselectivă a unor aminoacizi N-acetilați folosind aminoacilază *(A. oryzae)* liberă la 37°C și *p*H = 7,5:
1—N-acetil-D,L-fenilglicină; *2*—N-acetil- D,L-serină; *3*—acid N-acetil-D-L-aspartic; *4*—acid N-acetil-D,L-glutamic; *5*—N-acetil-D,L-leucină; *6*—N-acetil-D,L-triptofan; *7*—N-acetil-D,L-metionină; *8*—N-acetil-D,L-alanină; *9*—N-acetil-D,L-fenilalanină; *10*—N-acetil-D,L-valină.

Întrucît raportul $[E_0]/v_i$ este constant pentru o anumită concentrație de substrat dată, reprezentarea $[E_0]/v_i$ în funcție de $1/[S]$ va da valoarea lui K_m și k_2 pentru reacția enzimatică studiată (fig. 2).

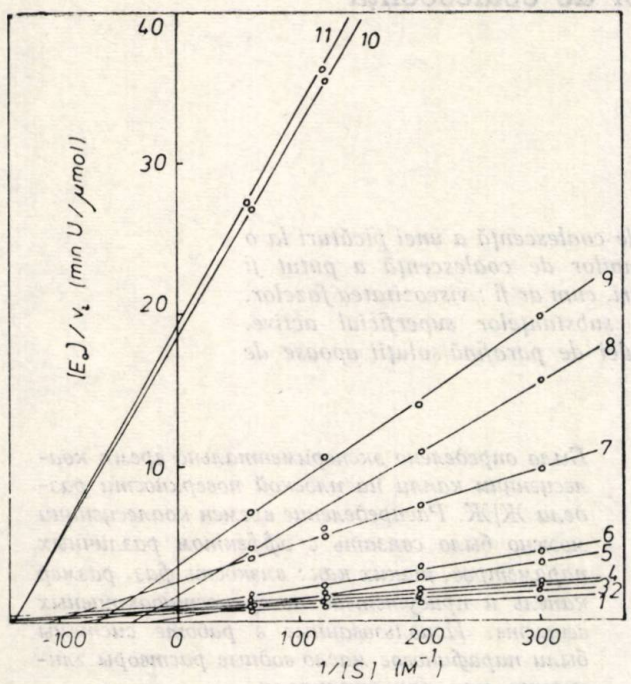


Fig. 2. Liniarizarea Lineweaver-Burk modificată pentru reacția de hidroliză enzimatică a unor aminoacizi N-acetilați folosind aminoacilază *(A. oryzae)* liberă activată cu Co^{2+}, la 37°C și pH = 7,5:

1—N-acetil-D,L-fenilalanină; *2*—N-acetil-D,L-metionină; *3*—N-acetil-D L-alanină; *4*—N-acetil-D,L-triptofan; *5*—N-acetil-D,L-valină; *6*—N-acetil-D L-leucină; *7*—N-acetil-D,L-serină; *8*—N-acetiliglicină; *9*—N-acetil-D,L-fenilglicină; *10*—acid N-acetil-D,L-aspartic; *11*—acid N-acetil-D,L-glutamic; pentru acidul N-acetil-D,L-aspartic, punctele (200; 41, 14) și (300; 56, 73), iar pentru acidul N-acetil-D,L-glutamic punctele (200; 45, 30) și (300; 61, 40), nu au fost reprezentate.

Datele cinetice privind hidroliza stereoselectivă a unor N-acetil-D,L-aminoacizi arată că majoritatea aminoacizilor prezintă o bună asociere a enzimei cu substratul, valorile constantelor Michaelis aparente situîndu-se în domeniul 5,0—32,5 mM (tabelul 1).

Constantele k_2 de descompunere a complexului enzimă-substrat dovedesc o bună viteză de hidroliză a N-acetil-D,L-metiononei, -fenilglicinei, -valinei, -fenilalaninei, -alaninei, -triptofanului, -leucinei și -serinei. Acidul N-acetil-D,L-aspartic și acidul N-acetil-D,L-glutamic se dezacetilează foarte greu. Se poate spune că acești aminoacizi nu pot fi separați optic cu aminoacilaza microbiană din *A. oryzae*.

N-acetilglicina care a fost studiată comparativ, neavînd izomeri optici, prezintă o asociere slabă cu substratul și o viteză mică de trecere în produse a complexului intermediar.

N-acetil-D,L-prolina și tiolactona N-acetil-D,L-homocisteina nu hidrolizează în prezența aminoacilazei microbiene. Acest lucru se poate datora structurii lor ciclice și rigidității moleculei, care fac imposibilă formarea complexului enzimă-substrat.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI PENTRU HIDROLIZA ENZIMATICĂ A UNOR AMINOACIZI N-ACETILAȚI FOLOSIND AMINOACILAZĂ SOLUBILĂ ACTIVĂ CU CO^{2+} (1,5 mM ÎN SOLUȚIA SUBSTRATULUI) LA TEMPERATURA DE 37°C ȘI pH = 7,5

N-acetil-D, L-	$10^3 \cdot K_m$, M	$10^6 \cdot k_2$, mol/min · U	$10^6 \cdot k_2/K_m$, l/min. U
Metionină	5,8	1,32	227,6
Fenilglicină	13,2	0,25	18,9
Valină	32,5	3,04	93,5
Fenilalanină	6,3	1,89	300,0
Alanină	6,9	1,56	226,1
Triptofan	5,0	1,22	244,0
Leucină	11,5	0,95	82,6
Serină	8,2	0,35	42,7
Acid aspartic	6,0	0,05	8,5
Acid glutamic	7,3	0,05	6,9
Glicină *	30,6	0,65	21,2
Prolină	—	0	—
Tiolactona homocisteină	—	0	—

* S-a studiat comparativ

Specificitatea de substrat a aminoacilazei libere (k_2/K_m) pentru aminoacizii N-acetilați studiați scade în ordinea: N-acetil-D,L-, fenilalanină, triptofan, metionină, alanină, valină, leucină, serină, fenilglicină, acid aspartic și acid glutamic.

Concluzii

N-acetil-D,L-aminoacizii, în prezența aminoacilazei microbiene *(A. oryzae)* hidrolizează stereoselectiv dînd naștere la L-aminoacizi optic puri.

Majoritatea aminoacizilor N-acetilați prezintă o bună asociere cu aminoacilaza și o bună viteză de hidroliză. Datele cinetice arată că următorii aminoacizi din seria L pot fi obținuți pe cale enzimatică folosind aminoacilază microbiană *(A. oryzae)*: L-metionina, L-fenilglicina, L-valina, L-fenilalanina, L-alanina, L-triptofanul, L-leucina și L-serina.

Bibliografie

1. YASNO, E., Biochem. Biophys. Acta, **253**, 1978, p. 207.
2. ... Kyova Hakkao Kobushuki Kaisha, Brevet Franța nr. 1471792, 1966.
3. ... Kyova Hakkao Kobushuki Kaisha, Brevet Franța, nr. 6515929, 1965.
4. ... Tanabe Seiyaku Co. Ltd., Brevet Anglia, nr. 1072876, 1967.
5. MARTIN, C. și KENETH, V., Brevet Anglia, nr. 1369462, 1971.
6. SZWAJCZER, V., SZEWEZUK, A. și MADARSKI, M., Biotech. Bioeng., **23**, 1981, p. 1675.
7. SUGIE, M. și SUZUKI, T., Agric. Biol. Chem., **42**, 1978, p. 107.
8. GENTZEN, I., LÖFFLER, H. G. și SCHNEIDER, F., Z. Naturforsch., **36c**, 1980, p. 751.
10. COLOWIK, S. P. și KAPLAN, N. O., „Methods in Enzymology", III, Academic Press, New York, 1957, p. 468.
11. ROBERTS, D. V., „Enzyme Kinetics", Cambridge Univ. Press, 1977, p. 28.
12. STENESH, J., „Experimental Biochemistry", Allyn & Bacon Inc., Boston, 1984, p. 149.
13. WANDREY, C. și FLASCHEL, E., Adv. Biochem. Eng., **12**, 1979, p. 148.

Intrat în redacție: 11.III.1987

MARIUS SĂLĂJAN
IOAN DEMETER-VODNÁR
EUGENIA GAVRILĂ
EMIL CHIFU

Studiul coalescenței unei picături la o interfață lichid—lichid plană

I. Timpi de coalescență

C.Z.: 541.18.041.3

S-au determinat experimental timpii de coalescență a unei picături la o interfață L/L plană. Distribuția timpilor de coalescență a putut fi corelată cu efectele diferiților parametri, cum ar fi: viscozitatea fazelor, dimensiunea picăturilor și prezența substanțelor superficial active. Sistemele utilizate în studiu au fost ulei de parafină/soluții apoase de glicerină sau de etilenglicol.

The coalescence times were experimentally determined for a drop at a plane L/L interface. The distribution of the coalescence times could be correlated to the effects of different parameters as for instance: phase viscosity, droplet dimension and presence of surface active substances. The systems used for this study were paraffin oil/aqueous solutions of glycerine or of ethylene-alcohol.

Было определено экспериментально время коалесценции капли на плоской поверхности раздела Ж/Ж. Распределение времен коалесценции можно было связать с эффектом различных параметров, таких как: вязкость фаз, размер капель и присутствие поверхностноактивных веществ. Использованные в работе системы были парафиновое масло водные растворы глицерина или этиленгликоля.

Coalescența este fenomenul de contopire a două picături suspendate într-un fluid. Cînd raza uneia dintre picături este infinită, este vorba despre coalescența unei picături la o interfață plană. Fenomenul apare ca o consecință a instabilității termodinamice a sistemelor disperse.

Coalescența este frecvent întîlnită în natură și în diverse domenii de interes practic, și anume [1, 2]: fenomene meteorologice, procese din industria chimică, recuperarea terțiară a petrolului, flotația minereurilor, tehnologii nucleare, industrii alimentare și cosmetice, tehnologii spațiale.

O picătură lichidă la o interfața lichidă deformabilă nu suferă coalescență instantaneu, ci după un anumit timp de staționare la interfață. Acest timp este determinat de drenarea filmului format între picătură și interfață.

Coalescența constă în esență din trei secvențe (fig. 1):

— apropierea picăturii de interfața orizontală, frînarea ei și posibila apariție a unor oscilații atenuate; în final, picătura și interfața deformîndu-se;

— subțierea filmului de fază continuă rămas între picătură și homofază pînă la o grosime critică; în timpul acestui proces picătura aparent staționează pe interfață;

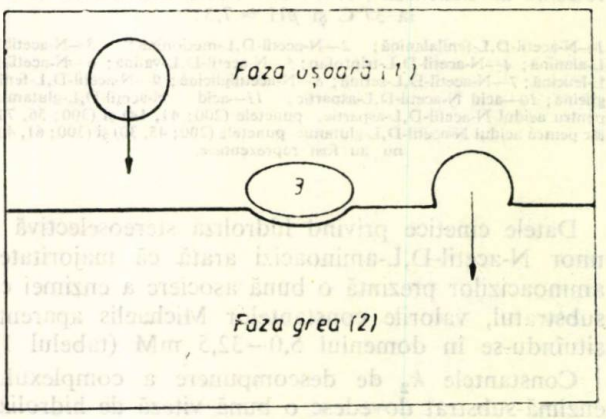


Fig. 1. Etapele coalescenței.

— ruperea filmului subțire și înglobarea picăturii în faza de volum; în funcție de caracteristicile fazelor, acest proces poate să nu fie complet, caz în care se separă la înglobare o picătură secundară a cărei coalescență continuă (de 4—5 ori).

Etapa determinantă de viteză a procesului global este drenajul peliculei.

Partea experimentală

Studiul fenomenului de coalescență a unei picături la o interfață plană s-a făcut utilizînd sisteme de lichide nemiscibile care alcătuiesc fazele participante.

Chim. MARIUS SĂLĂJAN, chim. IOAN DEMETER-VODNÁR, dr. ing. EUGENIA GAVRILĂ și prof. dr. chim. EMIL CHIFU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Faza 1 a fost constituită întotdeauna din ulei de parafină, faza a 2-a din soluții apoase de glicerină sau etilenglicol, iar picătura — faza a 3-a are compoziție similară fazei a 2-a. În cazul în care picătura este constituită din faza ușoară (faza 3'), homofaza fiind notată cu *1'*, filmul drenat este format din faza grea (*2'*). Pentru urmărirea efectelor substanțelor superficial active (SSA) asupra coalescenței, fazele *2*, *3* și *2'* au fost contaminate. S-a utilizat un surfactant cationic, clorura de cetilpiridiniu. Compoziția și proprietățile fizice ale sistemelor sînt cuprinse în tabelul 1.

Densitățile lichidelor au fost determinate picnometric, viscozitățile mici au fost măsurate cu ajutorul unui viscozimetru Ubbelhode cu nivel suspendat, iar cele mari cu viscozimetrul Höppler.

Valorile tensiunii interfaciale s-au obținut prin metoda picăturii suspendate [3]. Pentru sistemele contaminate, profilul picăturii a fost înregistrat timp de $\sim$ 30 min, timp suficient pentru atingerea echilibrului interfacial.

Dispozitivul experimental pentru urmărirea coalescenței unei picături la o interfață lichidă plană se compune dintr-o cuvă cubică cu latura de 7 cm, termostatată la 20°C; în cuvă sînt plasate cele două faze. Picăturile au fost formate prin intermediul u: ui tub capilar de diametru bine determinat, cuprins înt: 1,4 și 9 mm, atașat la o seringă acționată de un șurub micrometric. Determinarea timpilor de coalescență s-a făcut prin cronometrare, aceștia reprezentînd durata de timp scursă din momentul în care picătura deformează interfața pînă la înglobarea ei în homofază.

Rezultate și discuții

Măsurătorile experimentale arată că pentru un sistem dat timpii de coalescență sînt distribuiți statistic. Pentru o picătură singulară, timpul este greu de reprodus [2] din cauza mai multor factori, cum ar fi: puritatea interfeței, gradienții locali de tensiune interfacială creați de mișcarea fluidului adiacent interfeței, lipsa simetriei axiale a filmului ce se formează la apropierea picăturii de interfață, curenți în interiorul picăturii și curenți în homofază.

Rezultatele prezentate sub forma distribuțiilor diferențiale ale timpilor de coalescență (% din totalul evenimentelor petrecute într-un interval de timp de 1 min) s-au extras din înregistrarea a cel puțin 50 de evenimente pentru fiecare caz.

Factorii care influențează coalescența sînt multipli. Experiențele prezentate au avut în vedere doar unii dintre aceștia: viscozitatea fazelor, dimensiunea picăturii, tensiunea interfacială și prezența agenților superficial activi. Pentru sistemele date, coalescența nu s-a produs cu formare de picături secundare.

Reprezentările grafice privitoare la distribuția timpilor de coalescență pentru diferite sisteme sînt prezentate în figurile 2—9.

Influența viscozității picăturii și homofazei, ținînd cont de faptul că tensiunea interfacială și densitățile fazelor nu diferă mult, se evidențiază din compararea datelor redate în figurile 3 și 2. Ele se referă la sisteme cu viscozități diferite (5,4 și 1466 cP), filmul drenat avînd aceeași compoziție. Creșterea semnificativă a viscozității conduce la creșterea timpului de coalescență. În cazul soluțiilor de glicerină, caracterizate în tabelul 1, influența viscozității fazelor este mai bine evidențiată dacă se reprezintă mediana timpilor de coalescență în funcție de compoziția fazelor învecinate filmului (fig. 4).

Drenarea filmelor cu viscozități diferite, situație ilustrată de reprezentările din figurile 5 și 6, arată

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SISTEMELOR PENTRU TEMPERATURA DE 20°C.

Nr. sistem	Compoziția fazelor, % vol.			Densitatea, g/cm³		Viscozitate dinamică, cP		Tensiune interfacială, mN/m	
	Faza 1	Faza 2	Faza 3	ρ_1	$\rho_2 = \rho_3$	η_1	$\eta_2 = \eta_3$	σ_{12}	σ_{13}
1	ulei de parafină 100%	G — 100%	idem faza 2	0,806	1,260	88,5	1465,9	—	—
2		G — 90% H_2O — 10%	idem faza 2	0,806	1,238	88,5	595,4	31,97	31,97
3		G — 80% H_2O — 20%	idem faza 2	0,806	1,217	88,5	88,1	32,16	32,16
4		E — 60% H_2O — 40%	idem faza 2	0,806	1,079	88,5	5,4	30,16	30,16
5		G — 90% H_2O — 10%	idem faza 1	0,806	$\rho 2' = 1,238$ $\rho 3' = 0,806$	88,5	$\eta_{2'} = 595,4$ $\eta_{3'} = 88,5$	$\sigma_{2'3'} = \sigma_{1'2'} = 31,97$	
6		Sol. apoasă 90% G, 10^{-3}M în S	idem faza 2	0,806	1,238	88,5	595,4	14,4*	14,4

G — glicerină; E — etilenglicol; S — clorură de cetilpiridiniu; * — valoare admisă

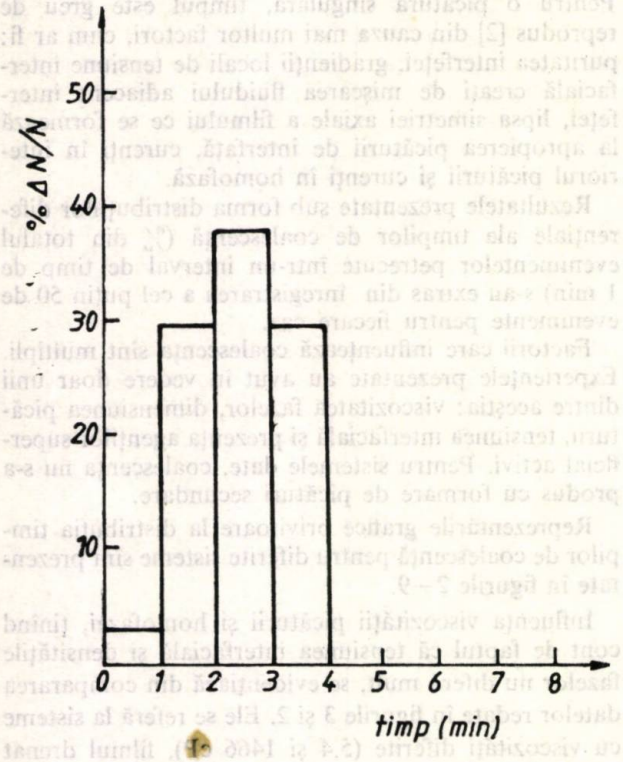


Fig. 2. Distribuția timpilor de coalescență, sistem 1; $V_{plc} = 0{,}2$ ml.

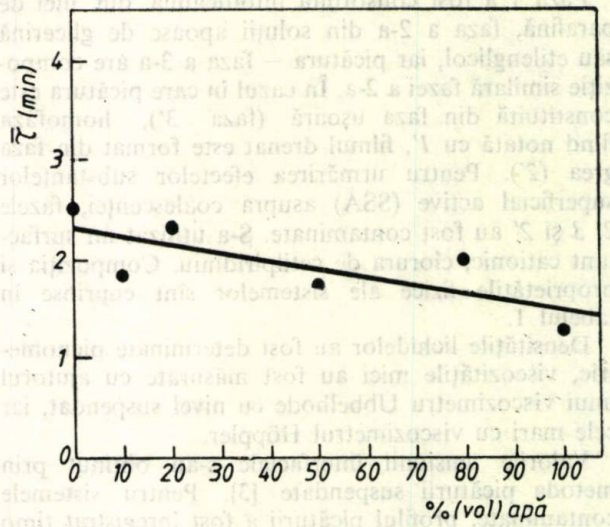


Fig. 4. Dependența medianelor timpilor de coalescență $\bar{\tau}$ de compoziția amestecului glicerină-apă, pentru sisteme de tipul glicerină-apă/ulei de parafină.

că dispersia în jurul timpului cel mai probabil spre valori de timp mai ridicate este mare în cazul filmelor vîscoase.

Creșterea volumului picăturii determină mărirea timpului de coalescență, comportament explicabil prin creșterea ariei filmului. Faptul este ilustrat în figurile 7 și 8, care reprezintă valorile extreme ale intervalului de volum de picătură studiat.

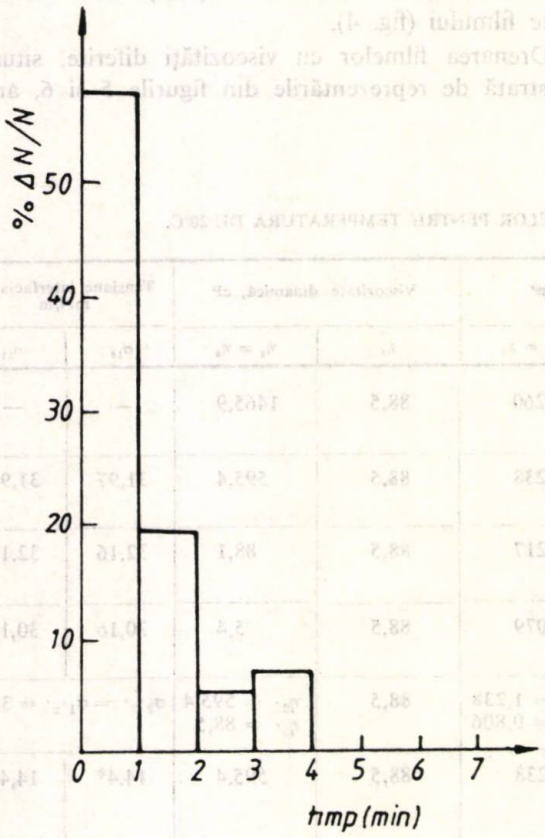


Fig. 3. Distribuția timpilor de coalescență, sistem 4; $V_{plc} = 0{,}2$ ml.

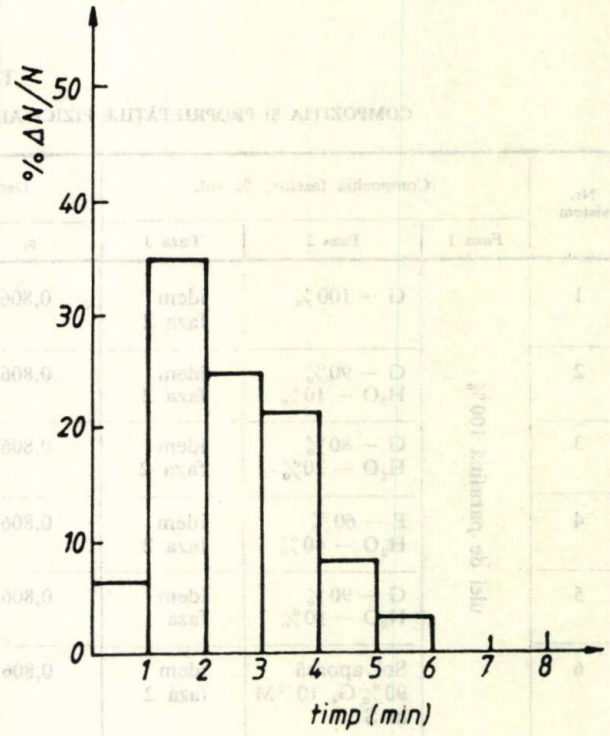


Fig. 5. Distribuția timpilor de coalescență, sistem 3; $V_{plc} = 0{,}2$ ml.

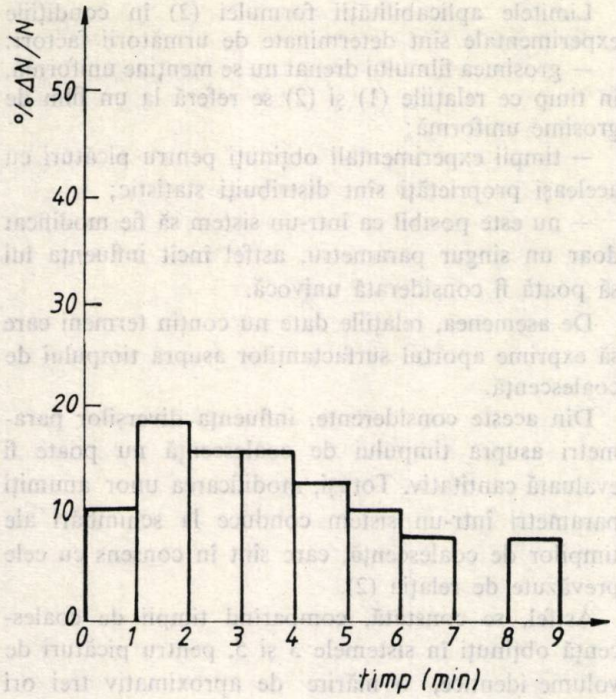


Fig. 6. Distribuţia timpilor de coalescenţă, sistem 5; $V_{pic} = 0{,}2$ ml.

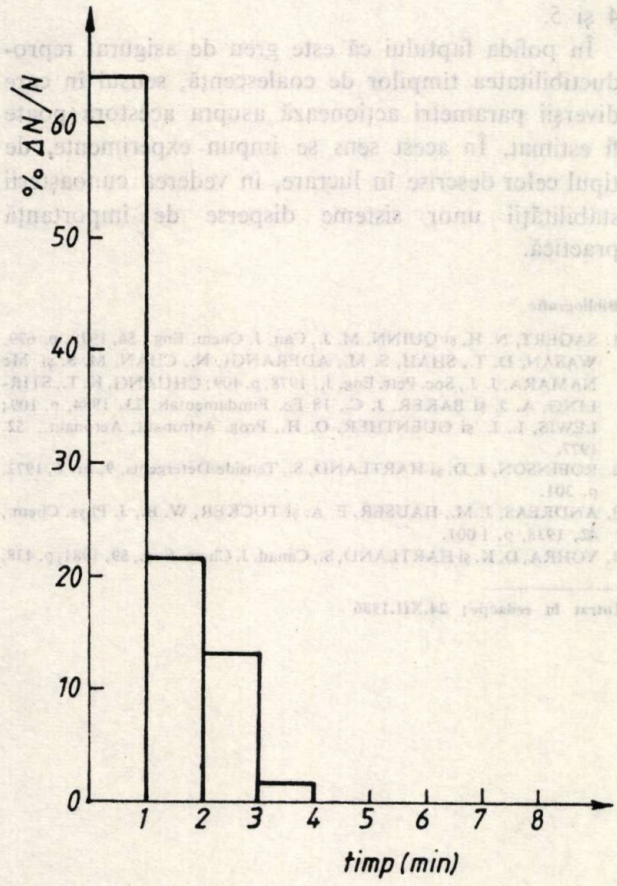


Fig. 7. Distribuţia timpilor de coalescenţă, sistem 2; $V_{pic} = 0{,}09$ ml.

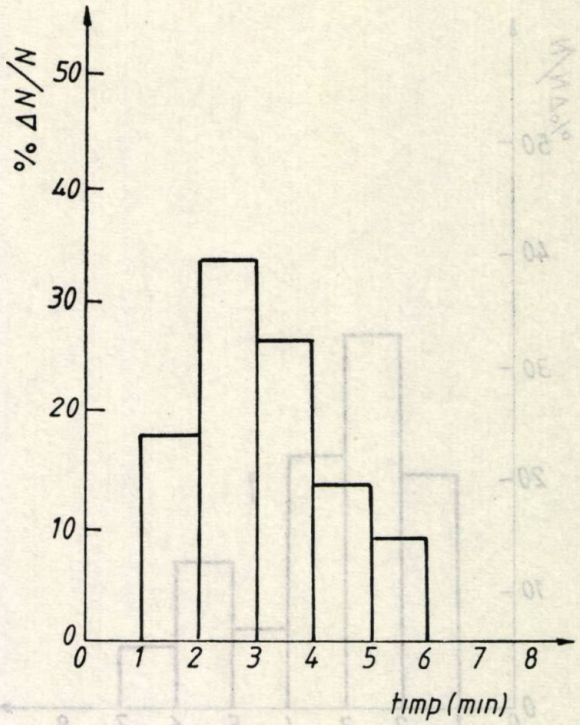


Fig. 8. Distribuţia timpilor de coalescenţă, sistem 2; $V_{pic} = 0{,}28$ ml.

În condiţii de viscozitate, compoziţie a fazelor şi volum de picătură identice, se poate urmări prin intermediul figurilor 9 şi 10 efectul agenţilor superficial activi. Prin toate efectele lor, aceştia întîrzie coalescenţa, fapt pus în evidenţă de timpii de coalescenţă mai mari pentru sistemele contaminate, faţă de cele necontaminate.

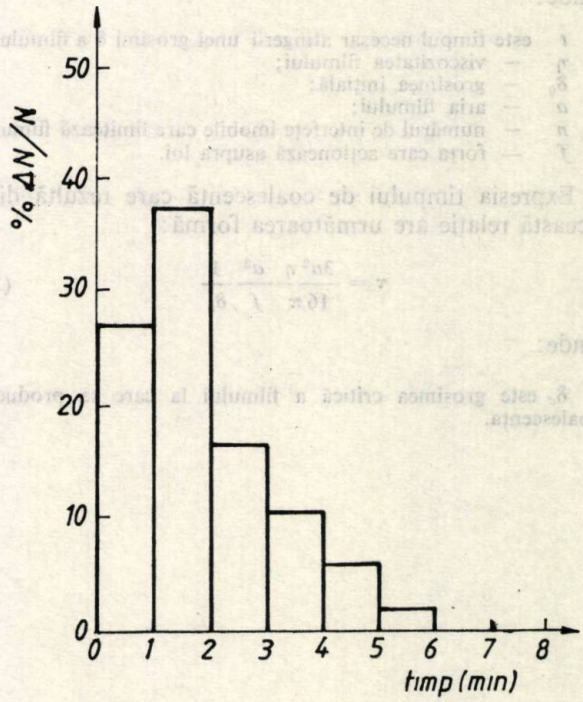


Fig. 9. Distribuţia timpilor de coalescenţă, sistem 2; $V_{pic} = 0{,}2$ ml.

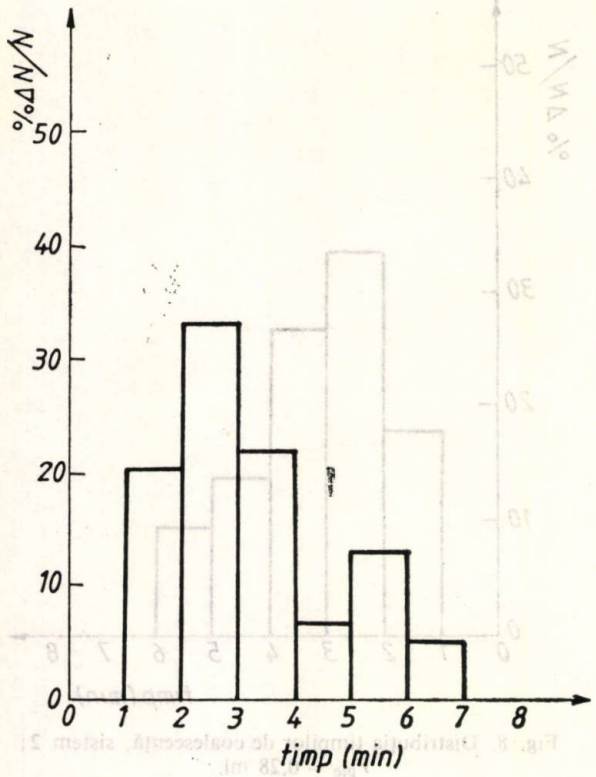


Fig. 10. Distribuţia timpilor de coalescenţă, sistem 6; $V_{pic} = 0{,}16$ ml.

Modul de influenţare a drenajului de către factorii amintiţi se exprimă cantitativ prin relaţia dată de Hartland [4]:

$$t = \frac{3n^2 \eta a^2}{16 \pi f} \left(\frac{1}{\delta^2} - \frac{1}{\delta_0^2} \right) \quad (1)$$

unde:

t este timpul necesar atingerii unei grosimi δ a filmului;
η — viscozitatea filmului;
δ_0 — grosimea iniţială;
a — aria filmului;
n — numărul de interfeţe imobile care limitează filmul;
f — forţa care acţionează asupra lui.

Expresia timpului de coalescenţă care rezultă din această relaţie are următoarea formă:

$$\tau = \frac{3n^2 \eta}{16 \pi} \frac{a^2}{f} \frac{1}{\delta_c} \quad (2)$$

unde:

δ_c este grosimea critică a filmului la care se produce coalescenţa.

Limitele aplicabilităţii formulei (2) în condiţiile experimentale sînt determinate de următorii factori:

— grosimea filmului drenat nu se menţine uniformă, în timp ce relaţiile (1) şi (2) se referă la un film de grosime uniformă;

— timpii experimentali obţinuţi pentru picături cu aceleaşi proprietăţi sînt distribuiţi statistic;

— nu este posibil ca într-un sistem să fie modificat doar un singur parametru, astfel încît influenţa lui să poată fi considerată univocă.

De asemenea, relaţiile date nu conţin termeni care să exprime aportul surfactanţilor asupra timpului de coalescenţă.

Din aceste considerente, influenţa diverşilor parametri asupra timpului de coalescenţă nu poate fi evaluată cantitativ. Totuşi, modificarea unor anumiţi parametri într-un sistem conduce la schimbări ale timpilor de coalescenţă, care sînt în consens cu cele prevăzute de relaţia (2).

Astfel, se constată, comparînd timpii de coalescenţă obţinuţi în sistemele 3 şi 5, pentru picături de volume identice, o mărire de aproximativ trei ori a timpilor, la o creştere de 6,7 ori a viscozităţii filmului.

Influenţa ariei filmului asupra timpilor de coalescenţă rezultă comparînd timpii obţinuţi în sistemul 2, pentru picături cu raportul ariilor filmului de circa 2. Raportul timpilor de coalescenţă este cuprins între 4 şi 5.

În pofida faptului că este greu de asigurat reproductibilitatea timpilor de coalescenţă, sensul în care diverşii parametri acţionează asupra acestora poate fi estimat. În acest sens se impun experimente, de tipul celor descrise în lucrare, în vederea cunoaşterii stabilităţii unor sisteme disperse de importanţă practică.

Bibliografie

1. SAGERT, N. H. şi QUINN, M. J., Can. J. Chem. Eng., **56**, 1978, p. 679, WASAN, D. T., SHAH, S. M., ADERANGI, N., CHAN, M. S. şi Mc NAMARA, J. J., Soc. Petr. Eng. J., 1978, p. 409; CHUANG, K. T., STIRLING, A. J. şi BAKER, J. C., 18 Ec. Fundamentals, **23**, 1984, p. 109; LEWIS, L. L. şi GUENTHER, O. H., Prog. Astronaut, Aeronaut., **52**, 1977.
2. ROBINSON, J. D. şi HARTLAND, S., Tenside Detergents, **9**, nr. 6, 1972, p. 301.
3. ANDREAS, J. M., HAUSER, E. A. şi TUCKER, W. B., J. Phys. Chem., **42**, 1938, p. 1 001.
4. VOHRA, D. K. şi HARTLAND, S., Canad. J. Chem. Eng., **59**, 1981, p. 438.

Intrat în redacţie: 24.XII.1986

DAN GEANĂ
VIOREL FEROIU
ORTANSA LANDAUER

Calculul presiunii de saturaţie şi al densităţilor ortobarice cu o ecuaţie cubică generală de stare

C.Z.: 543.871.531.756

Se prezintă rezultatele calculelor de echilibru lichid-vapori (presiune de saturaţie şi densităţi ortobarice) efectuate cu o ecuaţie cubică generală de stare (D. Geană, 1986) pentru metan, etan şi n*-butan. Calculele se referă la domeniul de temperatură cuprins între punctul triplu şi punctul critic. Se face o comparaţie cu date experimentale şi cu cele prezise de ecuaţia Peng-Robinson. Comparaţia evidenţiază posibilităţi superioare ale ecuaţiei cubice generale de stare.*

The results of liquid-vapour equilibria calculations (saturation pressure and orthobaric densities) based on a general cubic equation of state (D. Geană, 1986) for methane, ethane and n-buthane are presented. The calculations were done for the temperature range between the triple and the critical point. A comparison with experimental data and the predictions of Peng-Robinson equation is given. The results show improved abilities of the general cubic equation of state.

Излагаются результаты расчета равновесия жидкость-пар (давление насыщения и ортобарические плотности), проведенного с помощью общего кубического уравнения состояния (Д. Джанэ, 1986 г.) для метана, этана и н-бутана. Расчет касается области температур, лежащей между тройной точкой и критической точкой. Делается сравнение с экспериментальными данными и с данными, предсказываемыми уравнением Пенг-Робинсон. Сопоставление показывает высокие возможности общего кубического кравнения состояния.

În lucrările [1] şi [2] a fost prezentată o nouă ecuaţie de stare pentru fluide şi aplicaţii ale acesteia la calcule PVT şi calcule de echilibre de faze pentru fluide pure şi amestecuri de fluide.

Rezultatele obţinute au arătat că noua ecuaţie de stare descrie satisfăcător comportarea diferitelor fluide pe tot domeniul de densităţi, inclusiv în zona lichidului. Aceste rezultate au permis, de asemenea, evidenţierea calităţilor ecuaţiei în redarea echilibrelor de faze.

Calculele sistematice efectuate cu ecuaţii cubice de stare, pentru presiunea de vapori şi densităţile ortobarice la substanţe pure, redau în mod diferit aceste proprietăţi faţă de datele experimentale. O serie de comparaţii între valorile experimentale şi cele prezise de ecuaţii cubice pentru curba ortobarică au fost prezentate în literatură [3—10]. Astfel, în lucrarea lui S o a v e [3], comparaţia se limitează la presiunea de vapori pentru temperaturi cuprinse între punctul triplu şi cel critic. P e n g şi R o b i n s o n [5] îşi motivează ecuaţia prin faptul că ea duce la valori ale densităţilor ortobarice în mai bună concordanţă cu datele experimentale.

Dr. ing. DAN GEANĂ, ing. VIOREL FEROIU şi prof. dr. ing. ORTANSA LANDAUER, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În alte lucrări [7], comparaţia se face pe domenii de presiune ($P < 1$ bar şi, respectiv, $P > 1$ bar).

În această lucrare, se efectuează calcule de echilibru lichid — vapori pe baza noii ecuaţii de stare pentru trei hidrocarburi saturate (metan, etan, *n*-butan), pe întregul interval de temperaturi şi presiuni cuprins între punctul triplu şi punctul critic. Totodată, se face o comparaţie a rezultatelor obţinute cu cele furnizate de o altă ecuaţie de stare din literatură, ecuaţia Peng-Robinson [5], aplicată pe aceleaşi intervale de temperatură şi presiune.

1. Ecuaţii de stare

S-a utilizat ecuaţia de stare [1, 2]:

$$P_r = \frac{T_r}{U + B} - \frac{A/T_r^m}{(U + D)^2 + C} \qquad (1)$$

care a fost obţinută prin modificarea unei ecuaţii propuse de H i m p a n [11] şi adusă în această formă pe baza unei proceduri de reducere descrisă în lucrarea [12].

Semnificaţiile mărimilor sînt:

P_r, T_r, V_r — presiunea, temperatura şi volumul redus

$$U = Z_c(V_r - 1) \tag{2a}$$

$$A = \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3}; \qquad B = \frac{1 + m}{\alpha_c + m} \tag{2b}$$

$$C = \frac{(\alpha_c - 1)^2(3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3}; \qquad D = \frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + m} \tag{2c}$$

unde:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

factorul de compresibilitate calculat pe baza valorilor mărimilor critice experimentale;

$$\alpha_c = \left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{P_r = 1,\, T_r = 1} \tag{3}$$

criteriul lui Riedel [13].

Noul parametru introdus, m, poate modifica prin valorile sale forma izotermelor calculate pentru un fluid, mărind astfel flexibilitatea ecuației.

Scrisă în această formă, ecuația are ca parametri doar α_c (criteriul lui Riedel) și m (factorul de modificare a izotermelor); Z_c (factorul de compresibilitate critic) este fixat pe baza valorilor experimentale critice pentru fluidul respectiv.

Rezultatele obținute cu ecuația (1) au fost comparate cu cele furnizate de ecuația Peng-Robinson.

Ecuația Peng-Robinson (*PR*) în formă originală [5] este:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \tag{4}$$

sau:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \delta_1 b)(V + \delta_2 b)} \tag{5}$$

Este de remarcat că ecuația (5) este un caz particular al ecuației (1) pentru restricțiile [1, 2]:

$$c = \delta_1 b \quad \text{și} \quad d = \delta_2 b$$

Funcția $a(T)$ este:

$$a(T) = a \cdot \alpha(T_r)$$

cu:

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

unde K este o funcție de factorul acentric ω:

$$K = 0{,}37464 + 1{,}54226\,\omega - 0{,}26992\,\omega^2$$

O modificare recentă [9] a ecuației originale a introdus

$$K = K_0 + K_1(1 + \sqrt{T_r})(0{,}7 - T_r)$$

cu:

$$K_0 = 0{,}378893 + 1{,}4897153\,\omega - 0{,}17131848\,\omega^2 + 0{,}0196554\,\omega^3$$

și K_1 un.parametru ajustabil.

În această lucrare, s-a utilizat expresia originală a ecuației *PR*, care în formă redusă devine:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - 0{,}0778} - \frac{a(T_r)}{Z_c V_r(Z_c V_r + 0{,}0778) + 0{,}0778\,(Z_c V_r - 0{,}0778)} \tag{6}$$

cu $a(T_r) = 0{,}457236 \cdot \alpha(T_r)$.

Ecuația (6) poate fi rearanjată în forma:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - b')} - \frac{a'(T_r)}{(V_r + b')^2 - 2(b')^2} \tag{7}$$

cu $b' = 0{,}0778/Z_c$ și $a'(T_r) = a(T_r)/Z_c^2$

Comparînd cu ecuația Himpan modificată [1]:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - B')} - \frac{A'/T_r^m}{(V_r - D')^2 + C'} \tag{8}$$

rezultă:

$$A' = 0{,}457236/Z_c^2; \quad B' = b'$$

$$C' = -2(b')^2 \quad ; \quad D' = -b'$$

După substituția $U = Z_c(V_r - 1)$, rezultă pentru constantele A,B,C,D din ecuația (1):

$$A = A' Z_c^2 = 0{,}457236 \tag{9}$$

$$B = (1 - B')Z_c = (1 - b')Z_c \tag{10}$$

$$C = C' Z_c^2 = -2(b')^2 Z_c^2 \tag{11}$$

$$D = (1 - D')Z_c = (1 + b')Z_c \tag{12}$$

Toate expresiile deduse pentru ecuația Himpan modificată (8) în lucrările precedente [1, 2] se aplică, deci, și ecuației *PR* cu relațiile de legătură (9—12). Prin impunerea restricțiilor $c = \delta_1 b$ și $d = \delta_2 b$ care duc la relațiile (9—12), ecuația PR nu verifică valoarea experimentală Z_c, prezicînd pentru toate substanțele valoarea $Z_c^{PR} = 0{,}307$.

2. Metoda de calcul al presiunii de saturație și al densităților ortobarice

Pentru efectuarea calculelor de echilibru lichid-vapori, la substanțe pure (presiune de saturație și densități ortobarice), a fost folosită metoda bazată pe egalitatea potențialului chimic în ambele faze, ceea ce pentru un component pur, revine la:

$$G^L = G^V \text{ sau } F^L + PV^L = F^V + PV^V$$

unde G este entalpia liberă iar F energia liberă.

Ecuația de echilibru poate fi scrisă în forma:

$$P = \frac{F^L - F^V}{V^V - V^L} = \frac{\int_{V^L}^{V^V} P\,dV}{V^V - V^L} \tag{13}$$

sau pentru mărimi reduse:

$$P_r = \frac{\int_{V_r^L}^{V_r^V} P_r\,dV_r}{V_r^V - V_r^L} \tag{14}$$

Integrala se calculează din ecuația de stare și pentru ecuația (1) are expresia:

$$\int_{V_r^L}^{V_r^V} P_r dV_r = \frac{T_r}{Z_c} \ln \frac{U^V + B}{U^L + B} + \frac{A}{Z_c T_r^m} (E^V - E^L) \quad (15)$$

unde:

$$E = \frac{1}{2\sqrt{-C}} \ln \frac{U + D + \sqrt{-C}}{U + D - \sqrt{-C}} \quad \text{pentru } C < 0$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{C}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{C}}{U + D} \quad \text{pentru } C > 0 \quad (16)$$

$$E = \frac{1}{U + D} \quad \text{pentru } C = 0$$

cu U^V și E^V pentru faza de vapori, respectiv, U^L și E^L pentru faza lichidă.

În cazul utilizării ecuației Peng-Robinson, se folosesc expresiile (14—16) cu constantele A,B,C,D date de ecuațiile (9—12). În acest fel, metoda de calcul este generală, fiind independentă de ecuația cubică de stare utilizată.

Algoritmul procedurii de calcul este:

a) pentru o temperatură dată se estimează o valoare a presiunii de vapori (saturație);

b) din ecuația de stare, se calculează volumele molare ale fazelor (prin valorile U^V și U^L);

c) se face o nouă estimare a presiunii din ec. (14) cu volumele obținute la punctul (*b*). Se reia calculul de la (*b*) pînă cînd diferența între presiunile la 2 iterații consecutive este mai mică decît o eroare prestabilită $\left(\frac{\Delta P}{P} < 10^{-4}\right)$.

Trebuie precizat că această procedură funcționează numai în cazul cînd ecuația de stare are pentru presiunea la care se face calculul 3 rădăcini reale, distincte în volum, adică izobara intersectează izoterma în 3 puncte. Se poate întîlni însă situația în care ecuația de stare are o singură rădăcină reală în volum, sau 3 rădăcini confundate. Pentru ca algoritmul să funcționeze în toate cazurile, rezolvarea ecuației de stare se face împreună cu rezolvarea ecuației derivatei:

$$P' = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (17)$$

Din ecuația (17), se calculează volumele molare (densitățile), cel maxim, respectiv minim, corespunzînd fazelor de vapori și lichidă. După caz, una din aceste valori se atașează singurei rădăcini reale a ecuației de stare, care a fost atribuită volumului molar (densității) uneia din faze. Procedura este descrisă pe larg în [10]. Ca tehnici iterative de rezolvare a ecuațiilor (1) și (14), se pot folosi: metoda secantei, metoda hiperbolică, metoda Newton-Raphson, metoda Müller etc. [14, 15]. În această lucrare, s-au utilizat metoda secantei și metoda hiperbolică. Pe baza algoritmului menționat, s-a elaborat un program de calcul în limbaj BASIC.

3. Rezultate

S-au efectuat calcule de predicție a presiunii de saturație și a densităților ortobarice pentru trei hidrocarburi saturate: metan, etan, *n*-butan, folosind ecuația de stare (1) și ecuația *PR* (7). Rezultatele calculelor sub forma dependenței de temperatură a erorii relative în presiune ε_P (%), în densitatea (volumul) lichidului ε_L (%) și în densitatea (volumul) vaporilor ε_v (%) sînt prezentate în figurile 1—9.

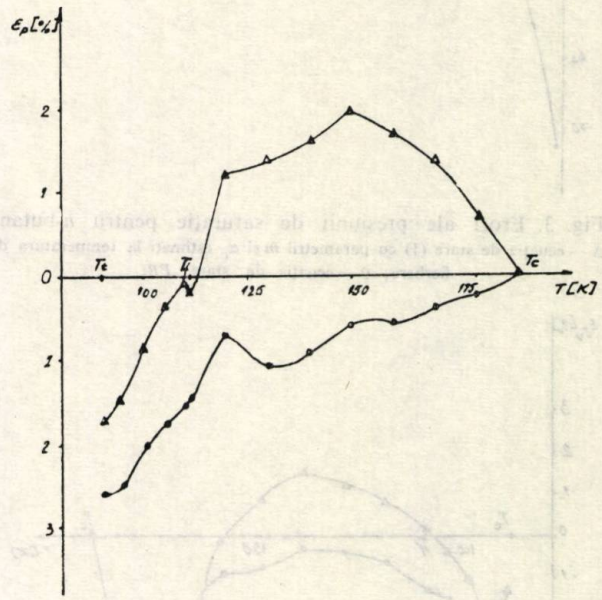


Fig. 1. Erori ale presiunii de saturație pentru metan: Δ — ecuația de stare (1) cu parametrii m și α_c estimați la temperatura de fierbere; 0 — ecuația de stare *PR*.

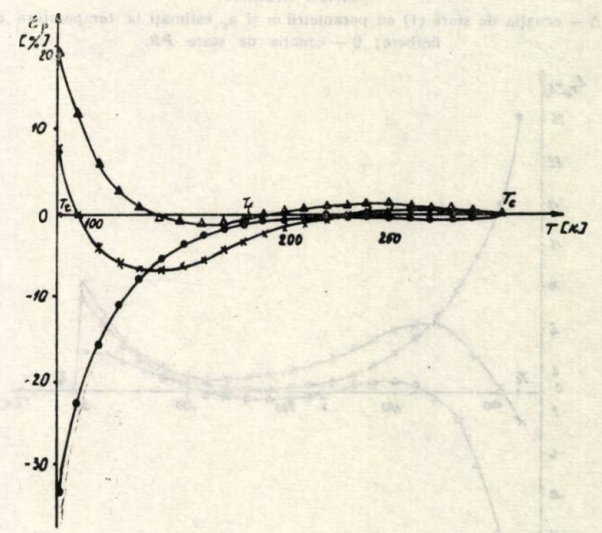


Fig. 2. Erori ale presiunii de saturație pentru etan: Δ — ecuația de stare (1) cu parametrii m și α_c estimați la temperatura de fierbere; x — ecuația de stare (1) cu parametrii m, α_c estimați din date la temperaturile: 90,4; 120; 150; 200; 250; 290 K; 0 — ecuația de stare *PR*.

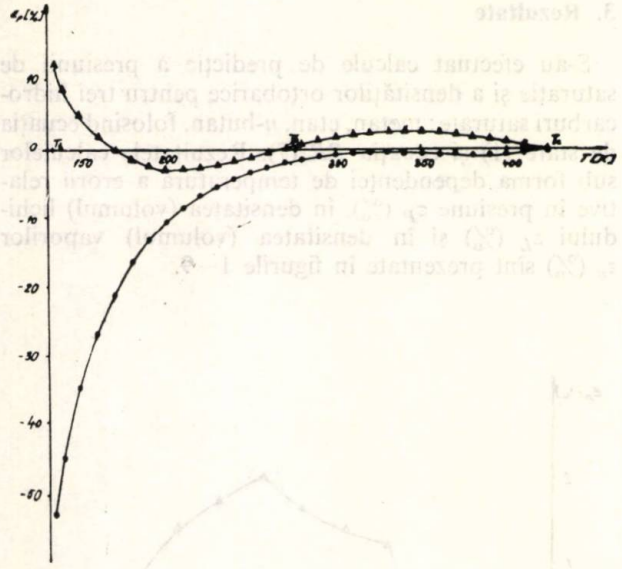


Fig. 3. Erori ale presiunii de saturaţie pentru *n*-butan:
Δ — ecuaţia de stare (1) cu parametrii m şi α_c estimaţi la temperatura de fierbere; 0 — ecuaţia de stare *PR*.

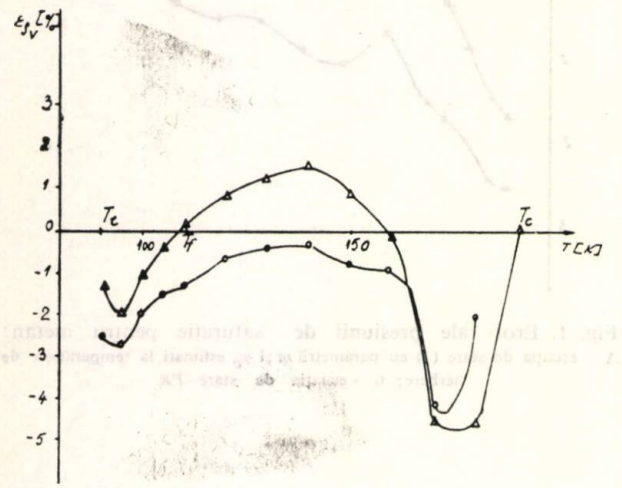


Fig. 4. Erori ale volumului molar (densităţii) al vaporilor pentru metan:
Δ — ecuaţia de stare (1) cu parametrii m şi α_c estimaţi la temperatura de fierbere; 0 — ecuaţia de stare *PR*.

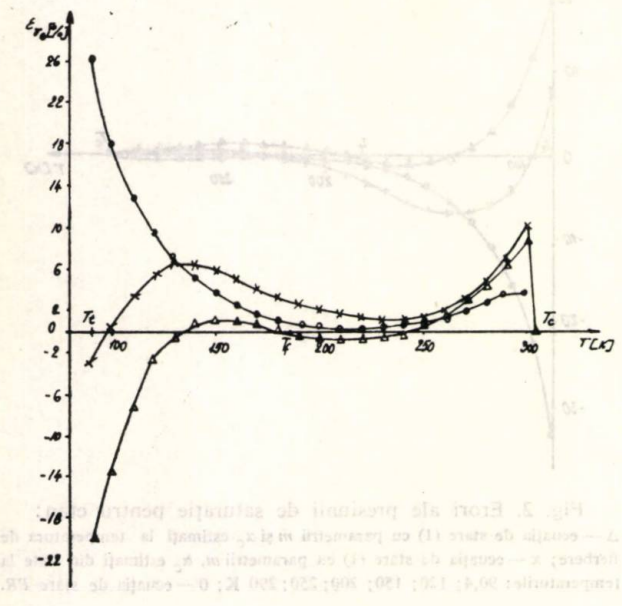


Fig. 5. Erori ale volumului molar (densităţii) al vaporilor pentru etan:
Δ — ecuaţia de stare (1) cu parametrii m şi α_c estimaţi la temperatura de fierbere; x — ecuaţia de stare (1) cu parametrii m, α_c estimaţi din date la temperaturile: 90,4; 120; 150; 200; 250; 290 K; o — ecuaţia de stare *PR*.

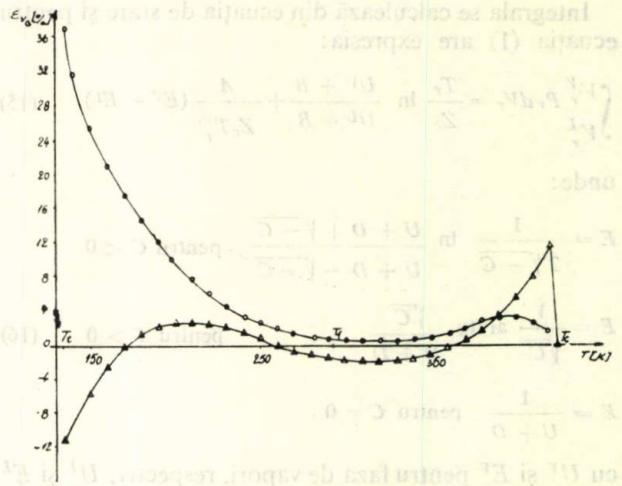


Fig. 6. Erori ale volumului molar (densităţii) al vaporilor pentru *n*-butan:
Δ — ecuaţia de stare (1) cu parametrii m şi α_c estimaţi la temperatura de fierbere; 0 — ecuaţia de stare *PR*.

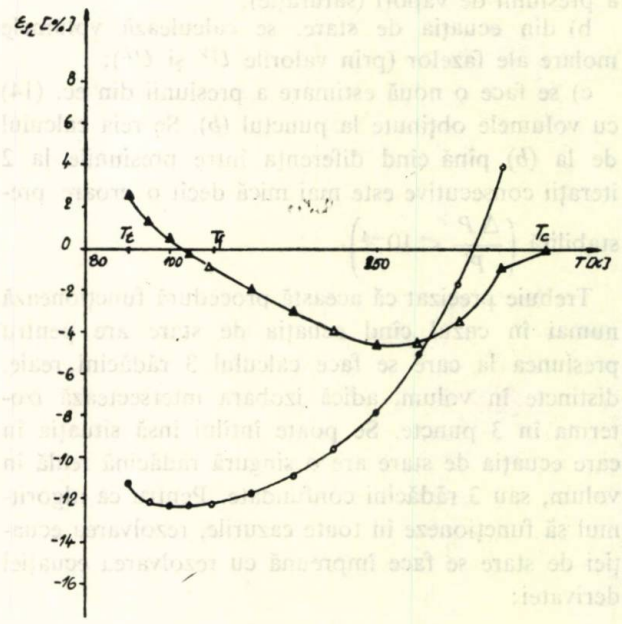


Fig. 7. Erori ale volumului molar (densităţii) al lichidului pentru metan:
Δ — ecuaţia de stare (1) cu parametrii m şi α_c estimaţi la temperatura de fierbere; 0 — ecuaţia de stare *PR*.

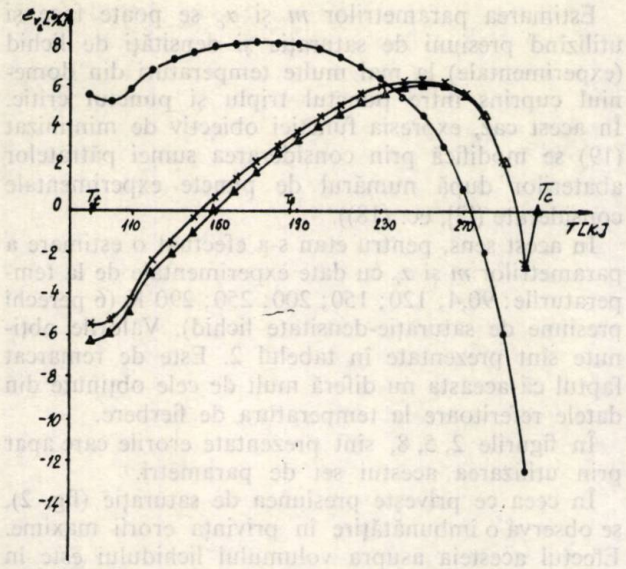


Fig. 8. Erori ale volumului molar (densității) al lichidului pentru etan:

Δ — ecuația de stare (1) cu parametrii m și α_c estimați la temperatura de fierbere; x — ecuația de stare (1) cu parametrii m și α_c estimați din date la temperaturile: 90,4; 120; 150; 200; 250; 290K; o — ecuația de stare *PR*.

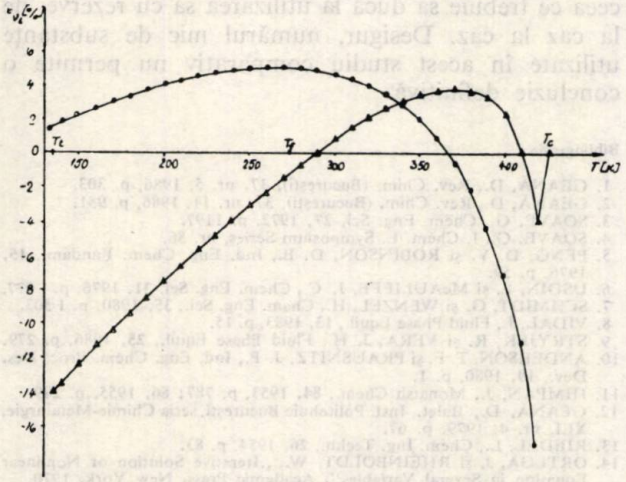


Fig. 9. Erori ale volumului molar (densității) al lichidului pentru *n*-butan;

Δ — ecuația de stare (1) cu parametrii m și α_c estimați la temperatura de fierbere; o — ecuația de stare *PR*.

Erorile au fost calculate cu formula:

$$\varepsilon_M = \frac{M^{exp} - M^{calc}}{M^{exp}} \cdot 100 \qquad (18)$$

unde M = presiune, volum (densitate) lichid la echilibru, volum (densitate) vapori la echilibru.

Calculele au fost efectuate pe întreg domeniul de temperatură cuprins între punctul triplu și punctul critic. Pentru comparație, s-au folosit date experimentale din literatură [16, 17].

Datele critice și factorii acentrici care s-au utilizat în calcule sînt redați în tabelul 1.

Tabelul 1

DATE CRITICE ȘI FACTORI ACENTRICI

Substanța	T_c, K	P_c, atm	V_c, m³/kg	ω	Literatură
Metan	190,6	45,2	$6{,}187 \cdot 10^{-3}$	0,008	[17]
Etan	305,3	48,2	$4{,}891 \cdot 10^{-3}$	0,098	[16]
n-Butan	425,2	37,5	$4{,}405 \cdot 10^{-3}$	0,193	[16]

Parametrii m și α_c ai ecuației de stare (1) au fost estimați pentru fiecare substanță din valorile presiunii de saturație și ale densității (experimentale) a lichidului la temperatura normală de fierbere. Estimarea s-a făcut prin minimizarea expresiei:

$$S(\alpha_c, m) = \left[\left(\frac{P^{exp} - P^{calc}}{\sigma_P}\right)^2 + \left(\frac{\rho_L^{exp} - \rho_L^{calc}}{\sigma\rho_L}\right)^2\right]_{T=T_f} \qquad (19)$$

utilizînd o metodă de optimizare Hooke-Jeeves sau Rosenbrock [18]. Abaterile standard au fost alese ca fiind: $\sigma_P = 10^{-3} P^{exp}$ și $\sigma_{\rho_L} = 10^{-3} \rho_L^{exp}$. Valorile parametrilor astfel obținute pentru cele trei hidrocarburi sînt redate în tabelul 2, în care sînt prezentate și valorile α_c, calculate cu formula propusă de Riedel [13]:

$$\alpha_c = 0{,}9076\ [(1 + T_f(T_c - T_f)^{-1} + \ln P_c] \qquad (20)$$

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR α_c ȘI m PENTRU ECUAȚIA DE STARE (1)

Substanța	$m_{estimat}$	α_c estimat	α_c Riedel	Observații
Metan	0,17	5,95	5,79	din $P = 1$ atm, $T_f = 111{,}66$ K, $\rho_L = 420{,}96$ kg/m³
Etan	0,269	6,353	6,31	din $P = 1$ atm, $T_f = 184{,}5$ K, $\rho_L = 543{,}18$ kg/m³
n-Butan	0,326	6,995	6,83	din $P = 1$ atm, $T_f = 272{,}7$ K, $\rho_L = 600{,}24$ kg/m³
Etan	0,2641	6,3082	6,31	din date la temperaturile: 90,4; 120; 150; 200; 250; 290K

Este de remarcat faptul că valorile α_c estimate cu expresia (19) nu diferă semnificativ de cele prezise de ecuația (20).

Rezultatele obținute pentru presiunea de saturație în cazul celor trei hidrocarburi sînt redate în figurile 1—3. După cum se observă, în cazul metanului,

ambele ecuații prezic erori în presiune de maximum 2,7%. Se poate considera că ele redau în mod satisfăcător presiunea de vapori a metanului pe întregul domeniu de temperatură. Ecuația *PR* duce la erori mai mari în presiunea de vapori la temperaturi scăzute, eroarea maximă fiind la punctul triplu.

Ea este totuși ușor superioară ecuației (1) în domeniul de temperatură cuprins între punctul de fierbere și punctul critic.

În cazul etanului și *n*-butanului (fig. 2, 3), erorile ecuației *PR* în domeniul punct triplu-punct de fierbere cresc la valori foarte mari: 33% pentru etan și, respectiv, 53% pentru *n*-butan. În același domeniu, ecuația (1) redă mai bine presiunea de vapori, erorile maxime fiind de 19% pentru etan și, respectiv, 12% pentru *n*-butan.

În figurile 4—6, sînt prezentate rezultatele obținute pentru densitatea (volumul molar) a vaporilor pentru cele trei hidrocarburi. În cazul metanului, erorile maxime sînt, pentru ambele ecuații, de circa 5% la temperaturi apropiate de temperatura critică.

Pentru etan și *n*-butan, erorile ecuației *PR* cresc din nou semnificativ la temperaturi din domeniul punct de fierbere—punct triplu, atingînd valori maxime de 26% pentru etan și 36% pentru *n*-butan. În același domeniu, ecuația (1) prezintă erori maxime mai scăzute, 20% pentru etan și 9% pentru *n*-butan.

Pentru toate cele 3 hidrocarburi, ecuația (1) duce la erori mai mari în densitatea (volum molar) a vaporilor la temperaturi apropiate de temperatura critică.

Este de remarcat faptul că ecuația (1) prezice exact valorile densității (volumului molar) a vaporilor în punctul critic.

Erorile corespunzătoare densității (volumului molar) a lichidului, pentru cele trei hidrocarburi sînt prezentate în figurile 7—9. După cum se observă din figura 7, pentru metan, ecuația (1) este superioară ecuației *PR* pe întregul domeniu de temperaturi, erorile maxime fiind de circa 4,5% pentru ecuația (1) și, respectiv, 12,5% pentru ecuația *PR*.

Pentru etan (fig. 8), superioritatea ecuației (1) se menține, erorile ecuației *PR* menținîndu-se la o valoare ridicată (circa 7%) pe un domeniu larg de temperatură. Erori importante sînt de remarcat, de asemenea, pentru ecuația *PR* în vecinătatea punctului critic (maximum 12,5%).

În cazul *n*-butanului (fig. 9), în domeniul temperaturilor scăzute, ecuația *PR* este superioară ecuației (1), dar în vecinătatea punctului critic erorile ecuației (1) sînt mai mici.

Estimarea parametrilor m și α_c se poate face și utilizînd presiuni de saturație și densități de lichid (experimentale) la mai multe temperaturi din domeniul cuprins între punctul triplu și punctul critic. În acest caz, expresia funcției obiectiv de minimizat (19) se modifică prin considerarea sumei pătratelor abaterilor după numărul de puncte experimentale considerate ([2], ec. (18)).

În acest sens, pentru etan s-a efectuat o estimare a parametrilor m și α_c cu date experimentale de la temperaturile: 90,4; 120; 150; 200; 250; 290 K (6 perechi presiune de saturație-densitate lichid). Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 2. Este de remarcat faptul că aceasta nu diferă mult de cele obținute din datele referitoare la temperatura de fierbere.

În figurile 2, 5, 8, sînt prezentate erorile care apar prin utilizarea acestui set de parametri.

În ceea ce privește presiunea de saturație (fig. 2), se observă o îmbunătățire în privința erorii maxime. Efectul acesteia asupra volumului lichidului este în limita de modificare a erorii cu 1% (fig. 8). Pentru vapori, se observă, de asemenea, o micșorare a erorii maxime (fig. 5).

Rezultatele prezentate arată că ecuația de stare (1) oferă posibilități de aplicare în general superioare ecuației *PR*. Aceasta din urmă prezintă, în unele domenii de temperatură, erori foarte importante, ceea ce trebuie să ducă la utilizarea sa cu rezerve, de la caz la caz. Desigur, numărul mic de substanțe utilizate în acest studiu comparativ nu permite o concluzie definitivă.

Bibliografie

1. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 5, 1986, p. 303.
2. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 11, 1986, p. 951.
3. SOAVE, G., Chem. Eng. Sci, **27**, 1972, p. 1197.
4. SOAVE, G., I. Chem. E. Symposium Series, nr. 56.
5. PENG, D. Y. și ROBINSON, D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 1976, p. 59.
6. USDIN, E. și McAULIFFE, J. C., Chem. Eng. Sci. **31**, 1976, p. 1 077.
7. SCHMIDT, G. și WENZEL, H., Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, p. 1 503.
8. VIDAL, J., Fluid Phase Equil., **13**, 1983, p. 15.
9. STRYJEK, R. și VERA, J. H., Fluid Phase Equil., **25**, 1986, p. 279.
10. ANDERSON, T. F. și PRAUSNITZ, J. P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **19**, 1980, p. 1.
11. HIMPAN, J., Monatsh Chem., **84**, 1953, p. 787; **86**, 1955, p. 289.
12. GEANĂ, D., Bulet. Inst. Politehnic București, seria Chimie-Metalurgie, XLI, nr. 4, 1979, p. 67.
13. RIEDEL, L., Chem. Ing. Techn., **26**, 1954, p. 83.
14. ORTEGA, J. și RHEINBOLDT, W., „Iterative Solution of Nonlinear Equation in Several Variables", Academic Press, New York, 1970.
15. MARUȘTER, S., „Metode numerice de rezolvare a ecuațiilor neliniare", Ed. Tehnică, București, 1981.
16. *** „Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th Edition, Edited by R. H. Perry, D. Green, McGraw-Hill, New York, 1985.
17. ROWLINSON, J. S., „Liquids and Liquid Mixtures", 2nd Edition, Butterworths, London, 1969.
18. DUMITRU, V., „Programare neliniară", Ed. Academiei, București, 1975.

Intrat în redacție: 21.II.1987

GEORGETA CUCULEANU

Calculul concentrației produselor secundare anodice în spațiul de lucru la prelucrarea electrochimică

CZ.: 66.065.8:621.35

În lucrare se prezintă calcularea concentrației produselor secundare anodice în spațiul de lucru la prelucrarea electrochimică, plecînd de la legea difuziunii scrisă într-un sistem de coordonate curbilinii. Rezolvarea ecuației cu derivate parțiale se face folosind o aproximantă a soluției ei. În final, se ajunge la formula concentrației produselor secundare, care depinde de densitatea de curent, parametrii curgerii, dimensiunile spațiului de lucru și concentrația electrolitului.

The paper deals with the calculation of the secondary anodic products concentration in the working place of the electrochemical processing starting from the diffusion law in a system of curvilinear coordinates. The solving of an equation with partial derivatives is done with the help of an approximate function of its solution. Finally, a formula of the secondary products concentration is obtained which depends on the electric current density, on the flow parameters, on the dimensions of the working place and on the electrolyte concentration.

В работе приводится расчет концентрации анодных побочных продуктов в рабочем пространстве при электрохимической переработке, исходя из закона диффузии, описанного в системе криволинейных координатов. Решение уравнения с частными производными осуществляется применяя приближение. В конечном счете получается формула концентрации побочных продуктов, зависящей от плотности тока, параметров течения, размеров рабочего пространства и концентрации электролита.

După cum se știe, prelucrarea electrochimică se datorează dizolvării anodice la care este supus materialul piesei de prelucrat. Produsele rezultate din reacțiile care au loc anod difuzează în masa de electrolit [1], care se găsește în mișcare cu viteza $U(n)$ [2, 3]. Concentrația acestora se poate determina din legea difuziunii, care va fi scrisă în sistemul de coordonate curbilinii, folosit pentru stabilirea ecuației vitezei de circulație a electrolitului [2, 3]. Astfel:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U(n)\frac{\partial C}{\partial s} = D\frac{\partial^2 c}{\partial n^2} \tag{1}$$

ale cărei condiții la limită și de margine sînt:

$$\begin{gathered} t = 0,\ C = C_{\text{int}}; \qquad s = 0,\ C = C_{\text{int}}; \\ n = 0,\ C = C_0; \qquad n = h,\ \frac{\partial C}{\partial n} = 0 \\ \text{cu } 0 < t < t_{\text{lucru}}\ (t_l) \\ 0 < s < L \\ 0 < n < h \\ C_{\text{int}} < C < C_0 \end{gathered} \tag{2}$$

Pentru rezolvarea ecuației (1) în condițiile la limită menționate se fac schimbările de variabile:

$$Z = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_{\text{int}}};\ \tau = \frac{t}{t_{\text{lucru}}};\ \zeta = \frac{S}{L};\ \eta = \frac{n}{h_e} \tag{3}$$

unde: C_0 este concentrația ionilor metalului la anod;
C_{int} — concentrația electrolitului la intrarea în spațiul de lucru:

$$\frac{h^2}{t_l \cdot D}\frac{\partial Z}{\partial \tau} + \frac{U\cdot(\eta)\cdot h^2}{D.L.}\frac{\partial Z}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 Z}{\partial \eta^2} \tag{4}$$

iar condițiile la limită și de margine vor fi:

$$\begin{gathered} \tau = 0, Z = 1, \quad \zeta = 0,\ Z = 1 \\ \eta = 0, Z = 0, \quad \eta = 1,\ \frac{\partial Z}{\partial \eta} = 0 \end{gathered} \tag{5}$$

Pentru rezolvarea ecuației (4) se consideră că soluția este de forma:

$$Z(\tau,\ \zeta,\ \eta) = T(\tau)\,X(\zeta)\,Y(\eta) \tag{6}$$

Calculînd derivatele parțiale ale acestei funcții și înlocuindu-le în relația (4) se obține:

$$\frac{h^2}{t_l \cdot D}\frac{T'(\tau)}{T(\tau)} + \frac{U(\eta)\,h^2\,X'(\zeta)}{D.L.\,X(\zeta)} = \frac{Y''(\eta)}{X(\eta)} \tag{7}$$

Această relație se poate scrie și astfel:

$$\frac{T'}{T} = \frac{t_l\,DY''}{h^2 Y} - \frac{U(\eta)}{L}\cdot\frac{X'}{X} \tag{8}$$

Cei doi membri ai relației (8) sînt egali atunci cînd sînt egali cu o constantă, deoarece cele trei funcții sînt funcții de variabile independente, adică:

$$\frac{T'}{T} = \frac{t_l\cdot DY''}{h^2 Y} - \frac{U(\eta)\cdot t_e}{L}\cdot\frac{X'}{X} = -\lambda \tag{9}$$

cu $\lambda > 0$.

Dr. ing. GEORGETA CUCULEANU, Academia de Studii Economice București. Facultatea de Economia Industriei și Agriculturii

Din relația (9) se obține:

$$\frac{T'}{T} = -\lambda \tag{10}$$

$$\frac{t_l\, D\, Y''}{h^2\, Y} - \frac{U(\eta)\cdot t_e}{L}\cdot\frac{X'}{X} = -\lambda \tag{11}$$

Soluția ecuației (10) este:

$$T = A\ e^{-\lambda\tau} \tag{12}$$

unde A este constanta de integrare. În vederea rezolvării ecuației (11) se ține seamă că cele două funcții X și Y sînt de variabile independente, astfel că se poate lua:

$$\frac{X'}{X} = -\lambda \tag{13}$$

cu soluția:

$$X = B\cdot e^{-\lambda\zeta} \tag{14}$$

și:

$$\frac{t_l\cdot D}{h^2}\cdot\frac{Y''}{Y} = -\lambda\left[1 + \frac{U(\eta)\, t_l}{L}\right] \tag{15}$$

sau:

$$Y'' + \lambda\left[\frac{h^2}{t_l\cdot D} + \frac{U(\eta)\cdot h^2}{D.L.}\right] Y = 0 \tag{16}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații omogene cu coeficienții variabili se aplică metoda lui Galerkin [4].

Ca aproximantă a soluției ecuației (15) se consideră o funcție de forma:

$$Y_n = \sum_{i=1}^{n} a_i\ \sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta \tag{17}$$

Această soluție trebuie să satisfacă condiția de ortogonalitate cu sistemul de funcții:

$$\Phi_s = \sin\frac{2s-1}{2}\pi\eta \tag{18}$$

și astfel:

$$\int_0^1 \left\{Y'' + \lambda\left[\frac{h^2}{t_l\cdot D} + \frac{U(\eta)\, h^2}{D.L.}\right] Y\right\} \sin\frac{2s-1}{2}\pi\eta\ d\eta =$$

$$= \int_0^1 \left\{\sum_{i=1}^{n} a_i \left[\sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta\right]'' + \lambda\left[\frac{h^2}{t_l\, D} + \frac{U(\eta)\, h^2}{D.L.}\right]\cdot\right.$$

$$\left.\cdot\sum_{i=1}^{n} a_i\ \sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta\right\} \sin\frac{2s-1}{2}\pi\eta\, d\eta = 0 \tag{19}$$

$$\sum_{i=1}^{n} a_i \int_0^1 \left\{\left(\sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta\right)'' + \lambda\left[\frac{h^2}{t_l\, D} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{U(\eta)\, h^2}{D.L}\right] \sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta\cdot\sin\frac{2s-1}{2}\pi\eta\ d\eta = 0\right.$$

$$s = 1,2,3,\cdots,n \tag{20}$$

În acest mod, se obține un sistem omogen cu necunoscutele a_i, care are soluție atunci cînd determinantul principal este egal cu zero. Din această condiție se obțin valorile necunoscute $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$.

Soluția generală a ecuației (4) este:

$$Z(\tau, \zeta, \eta) = \sum_{i=1}^{n} C_i\cdot e^{-\lambda_i(\tau+\zeta)}\cdot\sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta \tag{21}$$

Determinarea coeficienților C_i se face în următoarele condiții la limită:

$$Z(\tau, \zeta, \eta)\Big|_{\tau=0} = T(o)\, X(\zeta)\, Y(\eta) =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} C_i\, e^{-\lambda i\,\tau}\ \sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta = 1 \tag{22}$$

În relația (22), coeficienții C_i se calculează cu:

$$C_i = \frac{1}{N}\int_0^1\int_0^1 1\cdot e^{-\lambda_i\zeta}\cdot\sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta\, d\eta \tag{22a}$$

unde: $N = \int_0^1\int_0^1 e^{-\lambda_i\zeta}\sin^2\frac{2i-1}{2}\pi\eta\, d\zeta\, d\eta =$

$$= \int_0^1 e^{-\lambda_i\zeta}\, d\zeta \int_0^1 \sin^2\frac{2i-1}{2}\pi\eta\, d\eta \tag{23}$$

și după rezolvare se obține:

$$N = \frac{1 - e^{-2\lambda_i}}{4\cdot\lambda_i} \tag{24}$$

Astfel că:

$$C_i = \frac{8}{(2i-1)}\cdot\frac{1}{1+e^{-\lambda_i}} \tag{25}$$

Așadar, forma definitivă a soluției ecuației (4) este:

$$Z(\tau, \zeta, \eta) = \sum_{i=1}^{n} \frac{8}{(2i-1)(1+e^{-\lambda_i})}\cdot e^{-\lambda_i(\tau+\zeta)}\cdot$$

$$\cdot\sin\frac{2i-1}{2}\pi\eta \tag{26}$$

Din schimbările de variabile care s-au făcut se stabilește dependența concentrației de cele trei variabile inițiale, și anume:

$$C = C_0 - (C_0 - C_{\text{int}})\sum_{i=1}^{n}\frac{8}{(2i-1)(1+e^{-\lambda_i})}\cdot$$

$$\cdot e^{-\lambda_i\left(\frac{t}{t_{\text{lucru}}} + \frac{s}{L}\right)}\cdot\sin\frac{2i-1}{2}\pi\frac{n}{h_e}\ \text{sau:} \tag{27}$$

$$C = C_0\left[1 - \sum_{i=1}^{n}\frac{8\ e^{-\lambda_i\left(\frac{t}{t_{\text{lucru}}} + \frac{s}{L}\right)}}{(2i-1)(1+e^{-\lambda_i})}\sin\frac{2i-1}{2}\pi\frac{n}{h_e}\right] +$$

$$+ C_{\text{int}}\sum_{i=1}^{n}\frac{8\ e^{-\lambda_i\left(\frac{t}{t_{\text{lucru}}} + \frac{s}{L}\right)}}{(2i-1)(1+e^{-\lambda_i})}\sin\frac{2i-1}{2}\pi\frac{n}{h_e} \tag{28}$$

Concentrația ionilor în stratul anodic se poate determina din relația lui Deissler:

$$Nu = 0{,}079^{3/2} \cdot Re^{7/8} \cdot Sc^{1/4} \tag{29}$$

unde: Nu, numărul lui Nusselt, care se calculează cu relația

$$Nu = \frac{i \cdot D_h}{ZFC_0 D} \tag{30}$$

i este densitatea de curent, A/cm²
D_h — diametrul hidraulic, m
Z — numărul de electroni transferați pe mol
F — numărul lui Faraday, C
C_0 — concentrația speciilor reactante (în cazul nostru a ionilor de metal la anod)
D — coeficientul de difuziune, m²/s
S_c — modulul lui Schmidt care se calculează cu relația:

$$S_c = \frac{\nu}{D.L.} \tag{31}$$

ν — viscozitatea cinematică a electrolitului;
L — lungimea suprafeței de prelucrat.

Prin înlocuirea relațiilor (30) și (31) în (29) se obține:

$$C_0 = \frac{i \cdot D_h \cdot L}{0{,}079^{3/2}\ F.D.^{3/4} \cdot Re^{7/8} \cdot \nu^{1/4}} \tag{32}$$

Concentrația dată de relația (32) se înlocuiește în expresia concentrației produselor rezultate din reacțiile ce se petrec la anod, care în funcție de parametrii electrici și hidraulici va fi:

$$C = \frac{i \cdot D_h L}{0{,}079^{3/2} F.D.^{3/4} \cdot Re^{7/8} \cdot \nu^{1/4}} \left[1 - \sum_{i=1}^{n} \frac{8\ e^{-\lambda_i \left(\frac{t}{t_{lucru}} + \frac{s}{L} \right)}}{(2i-1)(1-e^{-\lambda_i})} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \sin \frac{2i-1}{2} \pi \frac{n}{h_e} \right] + C_{int} \sum_{i=1}^{n} \frac{8\ e^{-\lambda_i \left(\frac{t}{t_{lucru}} + \frac{s}{L} \right)}}{(2i-1)(1+e^{-\lambda_i})} \cdot$$

$$\cdot \sin \frac{2i-1}{2} \pi \frac{n}{h_e} \tag{33}$$

Relația (33) arată că, odată cu creșterea densității de curent, concentrația produselor reacțiilor din stratul anodic se mărește, iar cu creșterea vitezei de circulație a electrolitului aceasta scade, deoarece îndepărtarea lor din zona de lucru se face rapid.

Variația concentrațiilor produselor rezultate din reacție după direcția normală la suprafața de prelucrat este prezentată în figura 1. Odată cu depărtarea de la suprafața de prelucrat, concentrația produselor reacțiilor scade, fapt întru totul de acord cu literatura de specialitate [1,5]. Concentrația acestor produse variază în funcție de timp și de lungimea arcului de suprafață prelucrată.

O dată cu creșterea timpului de lucru și a lungimii de prelucrat pe direcția de curgere a electrolitului, concentrația acestora în spațiul de lucru crește. Cu cît viteza de curgere a electrolitului crește, cu atît panta liniilor și concentrația produselor reacțiilor anodice vor fi mai mici.

Concluzii

Determinarea cantității de produse secundare din spațiul de lucru se poate face cu relația (33), care

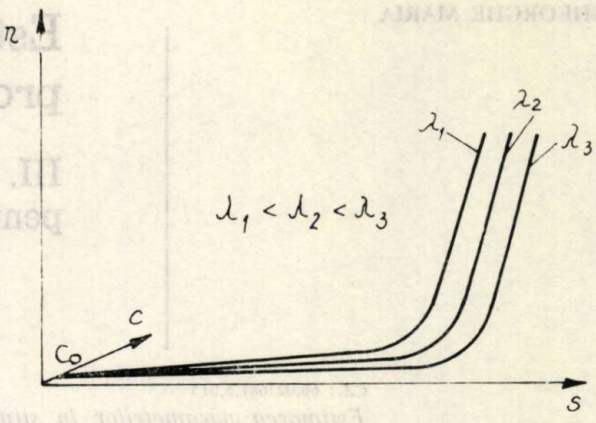


Fig. 1.

arată că ea depinde de densitatea de curent, concentrația și proprietățile fizice ale electrolitului, parametrii regimului hidraulic, timpul de prelucrare și caracteristicile geometrice ale suprafeței de prelucrat. Pentru ca rezultatele să fie cît mai exacte, este necesar ca sistemul de funcții, care reprezintă soluția ecuației (16), să aibă cît mai multe funcții. Cunoscînd cantitatea de produse, se poate prevedea schimbarea viscozității electrolitului în procesul prelucrării, care, după cum se știe, influențează asupra vitezei de curgere a electrolitului și a conductivității electrice a lui.

Dependența concentrației produselor secundare de lungime arată că, pe măsură ce lungimea suprafeței de prelucrat crește, pentru aceeași valoare a lui λ, crește și ea. Acest fapt conduce la concluzia că electrolitul trebuie introdus și eliminat din spațiul de lucru prin mai multe puncte, pentru a parcurge o lungime cît mai mică a suprafeței de prelucrat.

Eliminarea rapidă a produselor rezultate din reacțiile electrochimice este o condiție esențială pentru obținerea unei precizii de prelucrare ridicate și a unei rugozități mici. Relația (33) exprimă variația concentrației acestor produse, în funcție de direcția normală la suprafața de prelucrat, timpul de prelucrare și lungimea suprafeței de prelucrat. Din ea reiese că odată cu creșterea lui λ concentrația acestor produse în spațiul de lucru scade. Creșterea lui λ este determinată de micșorarea intervalului de lucru și a coeficientului pierderilor de sarcină $\frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial s}$, care scade odată cu creșterea vitezei de curgere a electrolitului.

Deci, pentru micșorarea concentrației produselor ecuațiilor electrochimice din spațiul de lucru, electrolitul trebuie să curgă prin el cu viteză mare.

Bibliografie

1. ONICIU, L.,,Electrochimie", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975.
2. CUCULEANU, G. ,,Contribuții la studiul prelucrării electrochimice a materialelor metalice", Teză de doctorat, București, 1980.
3. CUCULEANU, G. Construcția de mașini, nr. 2, 1982, p. 96.
4. KANTOROVICI, L. H. ,,Metode de aproximare a analizei superioare" II, (Trad. din l. rusă), Ed. Tehnică, București, p. 361.
5. MÜLLER, R. ,,Transport aspects of electrochemical machining and electrometallurgy", Laboratory, University of California, Berkeley, 1976.

Intrat în redacție: 25.VI.1986

GHEORGHE MARIA

Estimarea parametrilor modelelor proceselor chimice

III. Utilizarea metodelor fără gradient pentru soluționarea problemelor de estimare

CZ.: 66.02:681.5.015

Estimarea parametrilor în situațiile modelelor proceselor chimice la care derivatele funcției obiectiv de estimare, fie că nu se pot obține analitic, fie că evaluarea numerică este greoaie sau comportă imprecizii, se rezolvă cu ajutorul metodelor fără gradient. Prezentarea tendințelor și contribuțiilor recente în literatura de specialitate privind utilizarea acestora permite o bună alegere a metodei adecvate pentru o aplicație de estimare abordată.

The estimation of the parameters in the case of models of chemical processes, whose objective function derivatives either cannot be analytically obtained or are difficult to be obtained without inaccuracies, is done with the help of the gradientless methods. The description of the recent trends and contributions in the technical literature regarding the application of these methods makes possible the choice of an adequate method of estimation.

Оценка параметров в случае моделей химических процессов у которых производные функции объектив оценки либо не могут быть получены аналитическим путем, либо численное выражение затруднительно или сопровождается неточностями решается с помощью безградиентных методов. Знание современных тенденций и достижений по их применению позволяет выбор оптимального метода для заданной оценки.

Adesea, în aplicațiile de estimare a parametrilor modelelor matematice (x), utilizînd un estimator adecvat [1, 2], formulat general ca:

$$\underset{x}{\text{Min (Max)}}\ f(x); \qquad h(x) = 0; \qquad g(x) < 0,$$

utilizarea metodelor de gradient [3] este dificilă sau chiar imposibilă. Este cazul multor modele de procese chimice, la care derivatele funcției obiectiv de estimare fie că nu se pot obține analitic, fie că evaluarea numerică a derivatelor este dificilă sau durează prea mult timp (de calculator numeric) fie comportă imprecizii în evaluare. În aceste situații, este indicată utilizarea tehnicilor de extremizare fără gradient, aparținînd, în cazul cel mai general, domeniului programării neliniare.

Metodele fără gradient pentru extremizarea funcțiilor neliniare folosesc o relație iterativă de calcul asemănătoare cu cea a metodelor cu gradient:

$$x^{k+1} = x^k + \lambda_k s^k,$$

în care direcția s^k se calculează în funcție de metoda utilizată. Viteza de convergență a acestor metode este mai mică, dată fiind neutilizarea informațiilor privind panta suprafeței de răspuns. Deși mai lente decît metodele de gradient, contribuții recente prezentate în literatura de specialitate privind metodele fără gradient indică avantaje multiple, cum ar fi: ușurința în programare, tratarea comodă a restricțiilor oricît de complicate, aplicarea cu ușurință în aplicații speciale cu funcții discontinue, programare discretă, programare în întregi etc., obținerea cu mai mare siguranță în multe cazuri a optimului global. În același timp, proceduri de extremizare eficient combinate, cu sau fără evaluarea gradientului, permit obținerea soluției globale a problemei de estimare cu mai mare siguranță și cu un efort de calcul considerabil mai mic.

Dr. ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

I. Metode fără gradient în optimizarea neliniară fără restricții

În cazul în care funcția obiectiv formulată în problema de estimare nu prezintă relații de restricție (egalitate sau inegalitate) pentru parametri, sînt aplicabile metodele de extremizare fără restricții. Cîteva din metodele clasice fără gradient sînt prezentate în tabelul 1 și comentate succint în cele ce urmează, utilizînd observațiile din studiile existente în literatura de specialitate [19—23].

Metoda optimizării *ciclice pe axele* variabilelor este eficientă pînă la atingerea unei „văi" (sau „creste") a suprafeței de răspuns. Din acest motiv, metoda, care comportă optimizări unidirecționale succesiv pe axele de coordonate, a fost cuplată cu alte metode, de pildă cu procedura Hooke, Jeeves (HJ), bazată pe explorări locale și extinderi, cu metoda Rosenbrock, bazată pe rotirea direcțiilor de explorare, sau cu metoda Powell, bazată pe o aproximare a metodei direcțiilor conjugate.

Tabelul 1

METODE FĂRĂ EVALUAREA GRADIENTULUI ÎN OPTIMIZAREA FĂRĂ RESTRICŢII (PROBLEMA: MAX F(X)).

Formule iterative (denumire metodă)	Parametrii procedură	Referinţe bibliografie
m etoda Powell) $x^{k+1} = x^k + \lambda_k s^k$; $s^{k+1} = s^k$, K = 1,. . ., n − 1; $s^n = x^{n+1} - x^1$, reluare ciclu $x^\circ = x^{n+1}$ s^k, K = 1,. . ., n generate conjugate, liniar independente, în iteraţia O.	$\lambda_k =$ $= \text{Max } f(x^k + \lambda s^k)$	[4]
(metoda Rosenbrock) $s_1, \ldots s_n$ ortogonale *succes:* $x_j^k = x_{j-1}^k + \lambda_j^k s_j^k$; *insucces:* $x_j^k = x_{j-1}^k$ *variantă modificată:* $\lambda_j^k = \text{Max } f\left(x_{j-1}^k + \lambda\, s_j^k\right)$; $x_0^{k+1} = x_n^k$ (reiniţializare) Direcţiile s_j^k se păstrează ortogonale (ex. algoritm Gramm, Schmidt; direcţiile sînt funcţie de paşii de succes în iteraţia anterioară)	$\lambda_j^k = \alpha \lambda_j^{k-1}; \alpha = 3$ $\lambda_j^k =$ $= \beta \lambda_j^{k-1}; \beta = -0{,}5$	[5] [6]
(metoda Hooke, Jeeves) *Explorare locală:* $V_i^{k+1} = V_i^k \pm \Delta_k\, x_l$ — se modifică v_i^{k+1} pentru succes *Explorare extinsă:* (pentru succes) $f(v^{k+1}) > f(b^k)$; $b^{k+1} = V^{k+1}$; $V^{k+1} = 2b^{k+1} - b^k$ *Contracţie* pentru insucces extindere: $\Delta_{k+1} X = \Delta_k\, x/2$; $V^{k+1} = b^{k+1} = b^k$	$v = \underset{\sim}{x}$ vîrf $b = \underset{\sim}{x}$ bază	[7]
(extremizare modele empirice de aproximare a suprafeţei de răspuns) aproximaţie *pătratică*: Peckham [8]; Himmelblau [9]; Mihail/[10] aproximaţie *cubică*: Kushner [11]; Hill [12]; Derringer [13] aproximaţie *serii de puteri*: Lindsey [14] aproximaţie cu polinoame ortogonale: O'Neil, Sinclair, Smith [15], Hayes [16] aproximaţie cu *serii Voltera*: Bard, Lapidus [17] aproximaţie *exponenţială*: Viswanathan [18]		

Metoda *Powell* generează succesiv direcţii conjugate pe care le testează permanent după acest criteriu, înlocuind pe cele neconjugate cu distanţa (în diagonală) $x^{n+1} - x^1$. Pe fiecare direcţie, explorarea locală se face ca în metoda Davies-Swann-Campey. Pentru o funcţie pătratică optimul se atinge după $2n$ paşi (n fiind numărul de variabile), iar dacă funcţia este neliniară procedura se reia ciclic. Convergenţa este cu atît mai slabă cu cît n creşte.

Metoda *Hooke, Jeeves* (HJ) se bazează pe o explorare locală, în care punctul de „vîrf" se deplasează în jurul punctului de „bază", conform cu schimbarea direcţiilor din explorarea locală. Extinderea căutării se face doar în caz de succes în explorarea locală. În caz contrar se procedează la o contracţie, cu căutări la distanţe mai mici în jurul bazei. Algoritmul este cu atît mai eficient cu cît localizarea unei „văi" se face mai rapid, urmînd-o pînă la optim. Metoda *Rosenbrock* şi *Davies-Swann-Campey* (DSC) comportă explorări locale, nu pe direcţii fixe ca la metoda HJ, ci după un set de direcţii ortogonale modificabile în fiecare iteraţie. Diferenţa dintre metoda Rosenbrock şi DSC constă doar în modul în care se fac explorările locale, pasul fiind ales în DSC optimal, evitîndu-se ca o direcţie să devină nulă. Ortogonalitatea direcţiilor este testată şi păstrată în tot cursul iteraţiilor. În principiu, rotirea axelor se face astfel încît s_1^{k+1} să coincidă cu direcţia unei văi, înlăturîndu-se astfel prin transformare efectele negative ale interacţiunii dintre variabile. Pentru o funcţie pătratică direcţiile tind să devină paralele cu axele de coordonate, de aceea convergenţa este pătratică, deci superioară metodei HJ.

Metoda extremizării *modelelor empirice* de aproximare a suprafeţei de răspuns este foarte simplă, rapidă, dar cu un grad mic de eficienţă, deoarece acest optim trebuie să fie conţinut în regiunea de valabilitate a aproximării. De regulă, aproximările eficiente se fac doar pe porţiuni mici ale suprafeţei de răspuns. O alternativă este deplasarea succesivă a zonei de aproximare pe direcţia pantei maxime către optim [10].

II. Metode fără gradient în optimizarea neliniară cu restricţii

Metodele de extremizare din această categorie sînt cele mai utilizate, dat fiind multitudinea de aplicaţii de estimare a parametrilor în prezenţa restricţiilor. Totodată, avantajele anterior enunţate fac ca aceste metode, deşi mai lente, să fie preferate celor de gradient. O descriere succintă a principalelor tendinţe de dezvoltare a metodelor fără gradient, cu restricţii, este prezentată în continuare, fiind abordate principalele două clase de metode: căutări bazate pe hiperpoliedre de explorare şi căutări adaptive aleatoare.

Metode bazate pe hiperpoliedre de explorare. Ideea de bază a acestor metode, (tabelul 2) este generarea aleatoare a unui hiperpoliedru de $(n + 1)$ sau mai multe, puncte care încadrează regiunea de investigare. Contracţiile şi extinderile depind în acest caz de insuccesul sau succesul în cursul căutării în jurul unui centru de greutate (centroid) al hiperpoliedrului.

Tabelul 2

METODE FĂRĂ EVALUAREA DERIVATEI BAZATE PE HIPERPOLIEDRE DE EXPLORARE (MIN. f(x); g(x) >O;h(x) = 0).

Formule iterative (denumire metodă)	Parametrii procedură	Referinţă bibliografie
(metoda SIMPLEX) $x^h = \text{argmax } f(x^i)$; $x^s = \underset{i \neq h}{\text{argmax}}\ f(x^i)$; $x^l = \text{argmin } f(x^l)$; i = 1, n + 1 puncte generate aleator (fezabile); $x^0 = \frac{1}{n}\sum_{i \neq h}^{n} x^i$ (centroid) Înlocuire punct slab x^h prin *reflexie*: $x^r = (1 + \alpha)\, x^\circ - \alpha\, x^h$, fezabil *Succes* reflexie → Extindere: $x^e = \gamma\, x^r + (1 + \gamma)\, x^\circ$, fezabil *Insucces* reflexie → Contracţie $x^c = \beta\, x^h + (1 - \beta)\, x^\circ$, fezabil (sau pentru punct nefezabil, tot contracţie)	$\alpha < 0$; $\gamma > 1$; $0 < \beta < 1$ ($\alpha = 1$; $\beta = 0{,}5$; $\gamma = 2$)	[24]
(metoda. COMPLEX) *idem*, diferenţă la Contracţie: $x^c_{i+1} = \frac{1}{2}(x_0 + x^c_i)$ fezabil: i = 0,. . ., $x^c_0 = x^r$	nr. puncte generate $> n + 1$ $\alpha = 1{,}3$	[25]
(variante de metodă *COMPLEX*) *variantă* 1) $x^\circ = \left(\sum_{j \neq h} (\Delta f_j)^\beta x_j\right) \Big/ \left(\sum_{j \neq h} (\Delta f_j)^\beta\right)$; $\Delta f_j = \frac{f^h - f^j}{f^h - f^l}$ (Min); $\Delta f_j = \frac{f^j - f^l}{f^h - f^l}$ (Max)	(simplex + HJ)	[27]
variantă 2) $\Delta f_j = (f^h - f^j)/\|\, x^h - x^j \,\|$		[22]
variantă 3) $x^c_{i+1} = x^c_i + S(x^\circ - x^c_i)$, i = 0,1. . ., fezabil (contracţii repetate)	s = 0,618	[21]
variantă 4) reflexie prin optimizare unidimensională: $x^r = \text{argmin } f(x^h + \lambda(x^\circ - x^h)$, fezabil extinderi repetate centroid: $x^{i,*} = \text{argmin } f(x^h + \lambda(x^f - x^h)$, fezabil reiniţializării în caz de colaps.		[22]
variantă 5) Generare simplex cu metoda pantei maxime (din diverşi x start) Extinderi nelimitate pentru succes.	$\alpha = 1$; $\beta = 0{,}25$; $\gamma = 2{,}5$	[28]
(metodă SIMPLEX modificată) $x^\circ = \frac{1}{n}\sum_{m=1}^{n} x^k_m$ (centroid în iteraţia K); $\hat{x}^{k+1} = 2x^\circ - x^k_{n+1}$, fezabil $F(\hat{x}^{k+1}) \overset{?}{<} f(x^k)$ succes: $x^{k+1}_1 = \hat{x}^{k+1}$ insucces: generare nou punct aleator – înlocuire punct slab: $x^{k+1} = x^k$		[29]

Notaţii: k, iteraţia; $\|\cdot\|$ notează norma euclidiană

Aşa sînt, de pildă, metodele Simplex şi Complex. Îmbunătăţiri ale acestor două metode, prezentate în tabelul 2, se referă la: modul în care se repetă contracţiile, modul de calcul al centroidului, modul în care se fac (prin optimizare sau nu) reflexiile punctelor nefavorabile (cu valoarea funcţiei obiectiv prea mare sau prea mică, după caz), modul în care se compensează pierderea în dimensiune (aplatisare sau colaps al hiperpoliedrului) la atingerea marginii domeniului fezabil, modul de combinare cu alţi algoritmi (de pildă, cu optimizarea ciclică pe axe).

Există multe contribuţii în literatura de specialitate privind evitarea căderii în subspaţii (aplatisare centroid). O variantă este folosirea a mai mult de $(n + 1)$ puncte de explorare şi a constantei α la valori mai mari ca 1. O altă variantă constă în eliminarea restricţiilor explicite de inegalitate prin transformări convenabile de variabile [30]:

$$x_i = (x_{\text{Min},\,i} + x_{\text{Max},\,i} \exp(z_i))/(1 + \exp(z_i)); \quad -\infty < z < +\infty$$

sau [25]:

$$x_i = (x_{\text{Min},\,i} + x_{\text{Max},\,i}\, z_i^2)/(1 + z_i^2),$$

$$x_i = x_{\text{Min},\,i} + (x_{\text{Max},\,i} - x_{\text{Min},\,i}) \sin^2 z_i.$$

În aceste relaţii s-a notat cu x_i, z_i, respectiv vechea şi noua valoare a variabilei supuse transformării. Transformarea de variabile nu rezolvă întotdeauna problema, ci doar deplasează dificultăţile în altă zonă. Aşa, de pildă, deşi teoretic noile variabile z_i sînt

nelimitate, procedurile de tip Simplex sau Complex implementate pe un calculator numeric limitează valorile maxime şi minime ale variabilei. Pe de altă parte, transformarea de variabile neliniarizează şi distorsionează funcţia obiectiv, cu efecte negative asupra convergenţei. Contracţiile din cadrul algoritmului se repetă, de obicei, utilizînd procedura înjumătăţirii intervalului, sau a secţiunii de aur [21]. O generalizare pentru cazul multivariabil a metodei înjumătăţirii intervalului este dată de M a r i a ş.a. [31].

Combinări ale algoritmilor descrişi, cu alte metode, de pildă cu metoda pantei maxime [28] sau cu metoda HJ [26], au efect pozitiv asupra evitării aplatisării şi asupra măririi convergenţei, ducînd la ideea combinării multiple a algoritmilor. Astfel de metode rezolvă uşor problemele ridicate de restricţiile neliniare, complicate, avînd şanse mai mari decît alţi algoritmi în localizarea optimului global, în principal datorită secvenţei aleatoare conţinute în procedură. Din acest punct de vedere, combinaţia Simplex-căutare aleatoare adaptivă (ARS) are posibilităţi sporite de localizare a optimului global [29].

Metodele aleatoare (RS) şi aleatoare adaptive (ARS). Procedurile RS de căutare a optimului, deşi mai lente din punctul de vedere al numărului de evaluări (n_F) de funcţie obiectiv necesar atingerii optimului, în raport cu metodele de gradient, prezintă cîteva avantaje nete, ca, de exemplu: uşurinţa cu care pot fi programate şi simplitatea deosebită a algortimului; tratarea comodă a restricţiilor de orice tip şi oricît de complicate; aplicarea rapidă pentru probleme particulare de optimizare, ca, de exemplu, programarea discretă, cu discontinuităţi în funcţii, programarea în întregi etc.; obţinerea optimului global cu mai mare probabilitate, fiind, de obicei, proceduri de tip multimodal; adaptabilitatea pentru optimizarea cu variabile aleatoare.

Procedurile aleatoare se aplică de obicei la modele în care legătura intrare — ieşire a sistemului este greu de exprimat într-o formă matematică, sau în cazurile în care modelul este cunoscut, dar de o formă complicată. Pentru aceste tipuri de modele, utilizarea altor metode de estimare a parametrilor în prezenţa restricţiilor, cum ar fi, de exemplu, metode de gradient ce utilizează funcţiile de penalizare [32], este puţin indicată, deoarece convergenţa este foarte slabă [33, 34].

Este de preferat ca strategia de căutare a optimului global să cuprindă următoarele etape: o căutare în

Tabelul 3

METODE ALEATOARE (FĂRĂ ISTORIC) ŞI ALEATOARE ADAPTIVE (CU ISTORIC) PENTRU OPTIMIZAREA NELINIARĂ CU RESTRICŢII. (MIN f(x), g(x) $\geqslant$ 0; h(x)=0).

Formule de calcul iterativ	Parametrii procedură	Referinţe bibliografie
$x^{k+1} = x^k + \lambda_k s^k$, fezabil	λ^k = Min.f $(x^k + \lambda s^k)$; s^k, direcţie aleatoare cu $\|\| s^k \|\| \leqslant 1$	[39]
$x_m^k = x_0^k + \lambda_k \zeta$, fezabile, generate aleator; $\hat{x}^k = \arg.\ \min f(x_m^k)$; $x^{k+1} = \arg\ \min f(x_0^k + \lambda_k(x_0^k - \hat{x}^k))$;	$-1 \leqslant \zeta \leqslant 1$, aleatoare, uniform repartizate $\beta > 0$; $\lambda_k = \lambda_{k-1}/\beta$.	[38]
succes: $x^{k+1} = x^k + t^k \Theta$, fezabil; $t^{k+1} = t^k \alpha_s$ insucces: $x^{k+1} = x^k$; $t^{k+1} = \alpha_f t^k$	$t^\circ = 1, \alpha_s = 1 + \alpha; \alpha_f = (1 + \alpha)^{-1}$ $0 < \alpha < 1$ (preferat 0,618) Θ, aleator, uniform repartizat	[40]
$x^{k+1} = x^k \oplus t^k A \Theta$, fezabil. Operaţia $\oplus$ indică căutarea succesivă în trei regiuni distincte. ale domeniului. succes: $t^{k+1} = t^k \alpha_s$; insucces: $t^{k+1} = \alpha_f t^k$	θ, aleator, uniform repartizat; A, scalare; $\alpha_s = 1{,}115$; $\alpha_f = 0{,}933$	[41]
$x^{k+1} = x^k - \rho_k \Theta_k + \Theta_{k+1}$, fezabil;	$\rho_k = 0$ (succes) sau 1 (insucces) Θ_k, aleator, uniform repartizat de lungime a	[40]
Căutări aleatoare în diviziuni (celule) ale domeniului	(Bessarabova [35]; Beckey, Lago [36]	
$x^{k+1} = x^k + \lambda_k[\beta z^k / \|\| z^k \|\| + (1 - \beta) r^k]$ fezabil $z^{k+1} = z^k \gamma + (1 - \gamma)(x^{k+1} - x^k)\, s^k$ (vector istoric)	r^k, aleator, uniform repartizat între 0 şi 1; β, γ, parametrii	[42]
$x^{k+1} = x^k + \beta_1 h^k + \beta_2 s^k$ fezabil $h^k = \gamma_1 h^{k-1} + \gamma_2 (x^k - x^{k-1})$, $h^\circ = 0$ (vector istoric)	$\beta_1 = \beta_2 = 0{,}5$; $\gamma_1 = \gamma_2$	[39]
$x^{k+1} = x^k + \delta_k$, fezabil; r^k (vector istoric) $\delta_{k+1} = \begin{cases} \delta_k, \rho_k = 0 \\ -2\,\delta_k, \rho_k = 1, r_k < 2 \\ \theta_{k+1}, \rho_k = 1, r_k > 2 \end{cases}$; $r^k = \begin{cases} 0, \rho_k = 0 \\ r_{k-1} + 1, \rho_k = 1 \end{cases}$	$\rho_k = \begin{cases} 0, \text{ succes} \\ 1, \text{ insucces} \end{cases}$ Θ_k, aleator, uniform repartizat	[43]

tot domeniul pentru găsirea regiunilor de optim; o direcționare către zona de optim global; o procedură finală rapidă de rafinare a soluției. RS sînt performante pentru primele două etape ale căutării, iar ARS, pentru toate etapele. În multe aplicații, în etapa finală se folosesc și proceduri unimodale rapide, cum sînt cele de gradient. Se recomandă divizarea domeniului de căutare în celule de mărime convenabilă [35] și optimizarea în fiecare calulă în scopul obținerii unui optim global [36, 37].

Procedurile aleatoare se bazează pe relația iterativă:

$$x^{k+1} = x^k + \lambda_k s^k,$$

în care direcția s^k este generată aleator, iar pasul λ_k este ajustabil pentru satisfacerea unor condiții de convergență. Procedurile RS nu conțin un vector „istoric" al iterațiilor anterioare. Ele adaptează fie direcția, fie pasul de căutare pe baza succesului sau insuccesului în iterația anterioară [38]. RS sînt proceduri cu „memorie scurtă" și nu oferă garanții depline pentru localizarea optimului global.

Metodele aleatoare adaptive (ARS) sînt o categorie specială de metode RS, care folosesc „istoricul" căutării în determinarea pasului și în modificarea repartiției variabilelor aleatoare de generare a direcției. Pasul de căutare este ales fie optim, fie adaptiv. O prezentare a principalelor metode RS și ARS este făcută în tabelul 3. Ajustarea pasului de căutare și a direcției pe baza informațiilor anterioare despre succesul sau insuccesul căutării se face în mod automat. Metodele ARS sînt mai performante decît RS în găsirea optimului global. De asemenea, viteza de convergență este mult superioară. Există, în acest sens, variante recente de ARS, cum sînt metodele MWL [44], ARDS [45], MMA [46], care au performanțe comparabile cu metodele de gradient în localizarea optimului cu o precizie de 0,1 și 0,01%f°, păstrînd totodată avantajele procedurilor RS enunțate anterior [37, 47, 48].

O categorie aparte de proceduri ARS performante este prezentată în tabelul 4. Metodele descrise au aceeași relație iterativă, dar diferă prin parametrii specifici. Performanțele procedurilor, exprimate prin număr de evaluări de funcție obiectiv și siguranța în găsirea optimului global, clasifică aceste proceduri, pe baza unor soluționări de probleme test din literatură, aproximativ în ordinea prezentării lor în tabel. Cîteva avantaje și dezavantaje pentru fiecare metodă în parte sînt indicate în cele ce urmează.

Metodele LJ și GG (notații în tabelul 4) necesită prea multe evaluări de funcție obiectiv, mai ales în rafinarea avansată a soluției. Ele sînt mai performante decît metodele clasice de optimizare cu restricții, cum ar fi metoda proiecțiilor, a direcțiilor fezabile, funcției Lagrange etc. Metoda HGG îmbunătățește viteza de convergență prin modificarea distribuției de generare aleatoare în jurul punctului de succes, făcînd-o mai „ascuțită" spre optim, și prin reducerea sistematică a domeniului de căutare. Pentru îmbunătățirea siguranței în localizarea optimului global se fac extinderi periodice ale regiunii de căutare, lucru

Tabelul 4

TRĂSĂTURI SPECIFICE PENTRU CÎTEVA ARS PERFORMANȚE

Metoda	Relații iterative de bază $x^{j+1} = x^j + M(z^j)^k r^j/p - e^j$; $r^{j+1} = r^j(1-\varepsilon)$ $r^0 = \lambda (X_{Max.} - X_{Min.})$; $j = 0,1 \ldots$ (iterația) Parametrii de procedură	observații
LJ [33, 34]	$k = 1$; $p = 1$; $M = i$; $\varepsilon = 0,05$; $e = 0$	Fiecare iterație utilizează 100 (sau mai puține) puncte
GG [49]	$k > 0$; $p = 1$; $M = i$; $\varepsilon = 0,05$; $e = 0$	
HGG [50]	$k = p > 0$; $M = i$; $\varepsilon = 0,05$; $e = 0$	$z = B(A\theta - i)$, $B = 1$ $A = 1,5$ sau 2
NAIR [51]	$k = 1$; $p = 1$; $M = i$; $\varepsilon = 0,05$; $e^j = x^{j-1} - x^j$; $e^0 = 0$; $\lvert z_{jj} \rvert < 0,5$	Fiecare iterație utilizează 100 (sau mai puține) puncte
WL [52]	$k = p = 1$; $m_{jj} = 2$; $m_{jj} = 0,05$; $\varepsilon = 0,05$; $e = 0$; $i = 1, \ldots, n$; $j = 1, \ldots, i-1, i+1, \ldots, n$	$M = [m_{jj}]$ diagonal $j = 1, \ldots, n$,
MWL [44]	$k = p = 1$; $m_{jj} = 1$; $m_{jj} = z_{jj}^4$; $i = 1, \ldots n$; $j = 1, \ldots, i-1$, $i+1, \ldots n$; $\varepsilon = 0,05$; $e = 0$	$M = [m_{jj}]$ diagonal $j = 1, \ldots, n$
ARDS [45]	$k = 1$; $p > 0$; $M = I$; $\varepsilon = 0$; $e = 0$	$z_l = (2\theta_l - 1) / \left(\sum_j^N (2\theta_j - 1)^2 \right)^{1/2}$

care, însă, înrăutățește viteza de convergență. Metoda N a i r [51], este metoda LJ cu adaptivitate sporită prin introducerea unui vector istoric suplimentar, de deplasare în diagonală. Metodele WL și MWL sînt cele mai sigure pentru localizarea optimului global, combinînd metoda LJ și iterații de optimizare aleatoare succesiv pe axele de coordonate, într-un algoritm de tip mixt. În plus, procedura MWL înlătură alegerea à priori a parametrilor de procedură, dar desemnarea lor aleatoare nu este întotdeauna cea mai bună variantă. Metoda ARDS păstrează siguranța în localizarea optimului global, corespunzătoare metodei MWL, dar îmbunătățește sensibil viteza de convergență prin succesive extinderi și contracții ale regiunii de căutare, prin folosirea istoricului căutării.

Tendințele actuale în dezvoltarea ARS urmăresc în principal două direcții: reducerea numărului de evaluări ale funcției obiectiv, și creșterea siguranței în atingerea optimului global pentru probleme multimodale. O metodă ARS performantă, metoda MMA [46] pentru extremizarea funcțiilor de eroare utilizate în estimare, în cazul neliniar, multimodal, este prezentată în tabelul 5.

Tabelul 5

SCHEMA ALGORITMULUI METODEI MIHAIL ŞI MARIA (MMA) [46]

INIŢIALIZEAZĂ PARAMETRII PROCEDURII:

Pasul iterativ J = 1; punctul de start x^1, F^{*1}

Parametri Matyas: r_s, c_s, α_s, r_f, c_f, α_f; parametri de control: λ, ε', ε'', $(n_F)_{Max}$, m. n_1, n_2

EXECUTĂ UNA DINTRE RAMURI ÎN PASUL ACTUAL ITERATIV J:

(Z este o matrice diagonală cu numere aleatoare cuprinse între -1 şi $+1$)

Ramura 1: Atribuie $b^\circ = 0$, $t^\circ = 1$.

Generează în fiecare din cei n_1 paşi iterativi (index k), m puncte fezabile, evaluează funcţia şi găseşte optimul. Schimbă punctul iterativ de optim cu relaţia (k = 1, . . . , n_1):

Succes:

$x_i^{k+1} = x_i^k + \lambda \left(x^0_{Max,\,i} - x^0_{Min,\,i}\right)\left(b_i^k + t^k z_i^k\right)$, fezabil;

i = 1, . . . ,n

$b^{k+1} = b^k r_s + (b^k + t^k Z^k)c_s$

$t^{k+1} = t^k \alpha_s$

Insucces:

$x^{k+1} = x^k$

$b^{k+1} = b^k r_f + (b^k + t^k Z^k)c_f$

$t^{k+1} = t^k \alpha_f$

Restricţii: $| b^{k+1} | \leqslant 1$

Ramura 2: Atribuie $b^\circ = 0$, $t^\circ = 1$.

Caută succesiv pe i = 1, . . . , n axe în fiecare din cei n_2 paşi iterativi (index k) cu formula Matyas (k = 1, . . . , n_2):

Succes:

$x_i^{k+1} = x_i^k + \lambda \left(x^0_{Max,\,i} - x^0_{Min,\,i}\right)\left(b_i^k + t_i^k z_i^k\right)$, fezabil

$b_i^{k+1} = b_i^k r_s + \left(b_i^k + t_i^k z_i^k\right)c_s$

$t^{k+1} = t^k \alpha_s$

Insucces:

$x_i^{k+1} = x_i^k$

$b_i^{k+1} = b_i^k r_f + \left(b_i^k + t_i^k z_i^k\right)c_f$

$t_i^{k+1} = t_i^k \alpha_f$

Restricţii: $\left| b_i^{k+1} \right| \leqslant 1$

Se obţine după n_1, respectiv n_2 paşi iterativi cel mai „bun" punct x^{J+1}, F^{*J+1}.

TESTEAZĂ CRITERIUL DE STOP:

$n_F \geqslant (n_F)_{Max}$, sau $| F^{*J+1}/F^\circ | \cdot 100 < \varepsilon'$.

Dacă una dintre inegalităţi este satisfăcută, tipăreşte soluţia:

x^{*J+1}, F^{*J+1}, şi STOP. Dacă inegalităţile nu sînt satisfăcute, testează eficienţa căutării: $| (F^{*J+1} - F^{*J})/F^{*J}| \cdot 100 < \varepsilon''$. Dacă inegalitatea este satisfăcută, viteza de convergenţă este mică, şi atunci trece de la J la J + 1, schimbînd ramura anterior utilizată şi execută un nou pas iterativ; altfel păstrează ramura anterior utilizată.

Metoda Matyas aleatoare modificată (MMA) prezintă, în raport cu alte proceduri ARS existente în literatură, avantajul creşterii vitezei de convergenţă şi a siguranţei sporite în obţinerea optimului global [1]. Procedura MMA păstrează îmbunătăţirile aduse de metodele WL, MWL, ARDS (tabelul 4), în ceea ce priveşte siguranţa în optimizarea multimodală, precum şi avantajele algoritmului Matyas de bază [53], în privinţa vitezei de convergenţă şi a flexibilităţii procedurii. MMA încorporează două strategii de căutare, conectate printr-un test simplu, care asigură o bună eficienţă globală. Prima ramură a algoritmului o constituie metoda Matyas, adaptată pentru probleme cu restricţii, şi este utilizată ca o căutare multimodală pentru localizarea zonei de optim global. A doua ramură este o căutare succesivă pe axele de coordonate, cu ajutorul algoritmului Matyas modificat, fără localizarea exactă a optimului unidimensional, în scopul creşterii vitezei locale de convergenţă către optim.

Aşa cum reiese şi din schema algoritmului (tabelul 5), performanţele procedurii propuse depind de două tipuri de parametri: parametri Matyas şi parametri de control ai procedurii. Testarea procedurii pentru mai multe aplicaţii [46], utilizînd diferite strategii ale parametrilor, indică următoarele valori recomandate: parametrii Matyas, care ajustează ponderea istoricului în formula iterativă, sînt păstraţi la valorile indicate în [54], adică $r_f = r_s = 0{,}75$; $c_f = -0{,}25$; $c_s = 0{,}5$; $\alpha_s = 1{,}1$; α_f este indicat în continuare; mărimea regiunii iniţiale de căutare este variată cu parametrul λ, cea mai bună valoare găsită este $\lambda = 1$; factorii ε', $(n_F)_{Max}$ utilizaţi pentru testarea condiţiilor de stop sînt la alegerea utilizatorului şi depind de acurateţea cerută soluţiei; parametrul ε'' care controlează testul de eficienţă a căutării este considerat 1%. Trebuie subliniat faptul că alegerea soluţiei iniţiale a problemei influenţează siguranţa obţinerii optimului global; ea este crescută prin intermediul unui parametru m şi prin succesive căutări folosind ramurile algoritmului reiniţializate cu aceeaşi regiune iniţială de căutare. Experienţa privind utilizarea MMA pentru rezolvarea mai multor probleme test de estimare [46] indică două seturi de valori pentru parametrii de procedură α_f, n_1, n_2, m, cu importanţă maximă în eficienţa căutării. Pentru probleme unimodale şi cu puţine restricţii se recomandă $\alpha_f = 0{,}8 \cdots 0{,}85$; $n_1 = n_2 = 60$; $m = 3$. Pentru probleme multimodale şi cu multiple restricţii implicite, valorile recomandate sînt: $\alpha_f = 0{,}8 \cdots 0{,}85$; $n_1 = n_2 = 35$; $m = 20$, sau $n_1 = n_2 = 60$; $m = 10 \cdots 20$. În general n_f necesar obţinerii unei soluţii mai exacte este mai mare pentru problemele multimodale şi cu multiple restricţii implicite. Din acest motiv rafinarea finală a soluţiei este făcută de regulă cu o altă procedură mai performantă [29, 44, 54], sau cu o altă strategie finală a parametrilor în cazul procedurii MMA.

Posibilităţile ARS, dezvoltate în ultimii ani pentru rezolvarea problemelor de programare neliniară, sînt din ce în ce mai mari. Adaptabilitatea şi flexibilitatea acestor algoritmi rezidă din caracterul „istoric" şi aleator în formula iterativă, cu ponderi ajustabile, din viteza de creştere/reducere a regiunii de căutare ş.a.

III. Utilizarea metodelor combinate şi concluzii

Deşi mai lente, metodele fără gradient sînt recomandate pentru cazurile de estimare, la care derivatele funcţiei obiectiv nu se pot evalua, sau se evaluează nesatisfăcător. Contribuţii recente privind aceste

metode măresc considerabil viteza de convergenţă şi le recomandă pentru cazurile puternic neliniare, multimodale, multirestricţionate, adică pentru situaţiile greu de rezolvat cu proceduri clasice de gradient. O tendinţă actuală o constituie dezvoltarea de algoritmi de extremizare *combinaţi* după anumite considerente. O teoremă [55] privitoare la un *algoritm mixt* rezultat prin combinarea a doi sau a mai multor algoritmi, din care unul este obligatoriu convergent, indică algoritmul mixt convergent. Algoritmii combinaţi folosesc în cursul procesului de optimizare mai mulţi algoritmi cunoscuţi. conectaţi în serie, pentru a accelera procesul de convergenţă prin utilizarea fiecărui algoritm în acea parte a procesului iterativ în care este mai eficient. Astfel, se folosesc avantajele privind convergenţa şi rapiditatea fiecărui algoritm în parte. În cadrul acestor metode se înscriu programele GROPE, AESOP [39], folosite în studiile de cercetare a spaţiului cosmic, şi care combină 4, respectiv, 9 metode diferite de optimizare (RS, SIMPLEX, HJ, panta maximă, cvasi-Newton ş.a.). Trebuie amintite şi alte metode mixte, cum ar fi: SIMPLEX şi metoda secantei (Secţiunea 3, [1]), metoda proiecţiilor combinată cu metoda pantei maxime, cvasi-Newton, Marquardt [1, 2] ş.a. Esenţial în aceste combinaţii este ordinea metodelor utilizate [56], astfel încît startarea unui algoritm într-o iteraţie să se facă cu utilizarea „istoricului" de căutare obţinut cu metodele anterioare. De asemenea, trebuie remarcat faptul că astfel de combinaţii nu trebuie să reunească prea mulţi algoritmi, deoarece evaluarea vitezei de convergenţă relativă pentru fiecare algoritm în acea iteraţie de decizie, necesită un timp prea mare de calcul. Aşa, de pildă, metoda Marquardt [1, 2], care este o combinaţie rafinată între metoda pantei maxime şi Gauss-Newton, decide, printr-un test inclus în formula iterativă de calcul, ponderea acordată unei metode sau alta. Combinaţii de algoritmi pe niveluri ierarhice de decizie diferite, aşa cum este procedura MMA prezentată, oferă avantaje suplimentare privind eficacitatea şi calitatea soluţiei obţinute în probleme complexe.

Tendinţele actuale în domeniu urmăresc dezvoltarea metodelor cu capacitate sporită de autoadaptare la o problemă dată, prin adaptarea automată a parametrilor de procedură în funcţie de insuccesul sau succesul căutării în iteraţiile anterioare şi curente. Dezvoltarea metodelor interactive, cu posibilităţi de variaţie a parametrilor de procedură în cursul iteraţiilor, oferă avantaje sporite de aplicare eficientă a metodelor combinate.

Bibliografie

1. MARIA, G. „Identificarea parametrilor modelelor proceselor chimice", Teză de doctorat, Inst. Politehnic, Bucureşti, 1987.
2. MARIA, G., Rev. Chim. **38**, nr. 8, 1987, p. 705
3. MARIA, G., Rev. Chim. **38**, nr. 9, 1987, p. 798
4. POWELL, M., Comp. J. **7**, 1964, p. 155
5. ROSSENBROCK, H. H., Comp. J. 3, 1960, p. 175.
6. SWANN, W. H., ICI Centr. Instr. Lab. Research note 64/3, 1964.
7. HOOKE, R. şi JEEVES, T. A., J. Ass. Comp. Mach. **8**, 1961, p. 212.
8. PECKHAM, G., Comp. J. 13, 1970, p. 418.
9. HIMMELBLAU, D. M., Process analysis by statistical methods, Wiley, New York, 1970.
10. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
11. KUSHNER, H. J., Preprints Joint Aut. Control Conf., 1963, p. 69.
12. HILL, J. A., Ph. D. Thesis, Purdue Univ., Lafayette (Ind.), 1964.
13. DERRINGER, G. C., Ind. Eng. Chem. **61**, 1969, p. 6.
14. LINDSEY, J. K., Appl. Statis. **21**, 1972, p. 234.
15. O'NEIL, M., SINCLAIR, I. şi SMITH, F., Comp. J. **12**, 1969, p. 52
16. HAYES, J. C., „Numerical approximation to function and data", Athlone. Press, London, 1970.
17. BARD, Y. şi LAPIDUS, L., Ind. Eng. Chem. Fundls. **9**, 1970, p. 628.
18. VISWANATHAN, K., A. I. Ch. E. J. **30**, 1984, p. 657.
19. FLETCHER, R. „Practical methods of optimization," I, Wiley, New York, 1981.
20. WISMER, D. A. şi CHATTERGY, R., Introduction to nonlinear optimization, North-Holland, Amsterdam, 1978.
21. WOINAROSCHY, A. ş.a. „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
22. DUMITRU, V. „Programare neliniară", Ed. Academiei, Bucureşti, 1975.
23. SIMA, V. şi VARGA, A. „Practica optimizării asistate de calculator", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
24. NELDER, J. A. şi MEAD, R., Comp. J. **8**, 1965, p. 308.
25. BOX, M. J., Comp. J. **9**, 1966, p. 67.
26. KEEFER, D. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **12**, 1973, p. 92.
27. UMEDA, T. şi ICHIKAWA, A., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **10**, 1971, p. 229.
28. PARKINSON, J. M. şi HUTCHINSON, D., în LOOTSMA, F., „Numerical methods for nonlinear optimization", Acad. Press, New York, 1972.
29. PRICE, WL. Comp. J. **20**, 1977, p. 367.
30. ATWOOD, G. R. şi FOSTER, W. W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **12**, 1973, p. 485.
31. MARIA, G. ş.a., Hung. J. Ind. Chem. **14**, 1986, p. 453.
32. FIACCO, A. V. şi McCORMICK, G. P., Manag. Sci. **10**, 1964, p. 601.
33. LUUS, R. şi JAAKOLA, T.H.I., A.I.Ch.E.J. **19**, 1973, p. 760.
34. LUUS, R. şi JAAKOLA, T.H.I., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **12**, 1973, p. 380.
35. BESSARABOVA, A. A., Eng. Cybern. **6**, 1968, p. 162.
36. BEKEY, E. W. şi LAGO, G., Proc. 8 th Allerton Conf. on Circuits and System Theory, 1970.
37. McMURTRY, G. J., în MENDEL, J. M. şi FU, K. S. „Adaptive, learning, and pattern recognition systems", Acad. Press, New York, 1970.
38. HIMMELBLAU, D. M., „Applied nonlinear programming", McGraw-Hill, New York 1972.
39. JACOBY, S. L. S., KOWALIK, J. S. şi PIZZO, J. T. „Iterative methods for nonlinear optimization problems", Prentice Hall, New Jersey, 1972.
40. SCHUMER, M. A. şi STEIGLITZ, K., IEEE Trans. AC-**13**, 1968, p. 270.
41. KJELLSTRÖM, G., Ericson Technics, **25**, 1969, p. 133.
42. KELLY, R. J. şi WHEELING, R. F., Mobil Oil Co. Res. Dept., Princeton, 1962.
43. BEKEY, G. A., GRAN, M. H., SABROFF, A. E. şi WANG, A. Proc. Fall Joint Comp. Conf., 1966.
44. WANG, B. şi LUUS, R., A. I. Ch. E. J. **24**, 1978, p. 619.
45. MARTIN, D. L. şi GADDY, J. L., A. I. Ch. E. Symp. Series **78**, 1982, p. 99.
46. MIHAIL, R. şi MARIA, G., Comp. Chem. Eng. **10**, 1986, p. 539.
47. JARVIS, R. A., IEEE Trans. on Systems, MAN, and Cybernetics, **5**, 1975, p. 83.
48. REKLAITIS, G. V., RAVINDRAN, A. şi RAGSDELL, K. M., „Engineering optimization methods and applications", Wiley, New York, 1983.
49. GAINES, L. D. şi GADDY, J. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **15**, 1976, p. 206.
50. HEUCKROTH, M., GADDY, J. şi GAINES, L., A. I. Ch. E. J. **22**, 1976, p. 744.
51. NAIR, G. G., Aut. Control Theory Applic. **4**, 1976, p. 1.
52. WANG, B. şi LUUS, R., Int. J. Numer. Meth. Eng. **11**, 1977, p. 1235.
53. MATYAS, J., Automat. Rem. Control, **26**, 1965, p. 224.
54. SCHRACK, G. şi BOROWSKI, N., 1972. în LOOTSMA, F., „Numerical methods for nonlinear optimization", Acad. Press, New York, 1972.
55. ZANGWILL, W. „Nonlinear programming", Wesley, New Jersey, 1969.
56. PHILLIPS, D., Comp. J. **17**, 1974, p. 75.

Intrat în redacţie: 6.IV.1987

LIVIU IONIȚĂ
OVIDIU MUNTEAN

Modelarea reactoarelor gaz—lichid cu umplutură udată

I. Model matematic

CZ.: 681.5:015:66.023.23

Lucrarea prezintă un model matematic general pentru analiza și dimensionarea reactoarelor gaz—lichid cu umplutură udată, cu luarea în considerare a transferului de masă și căldură din jurul interfeței. Sînt analizate fenomenele descrise de modelul matematic: procesul de absorbție sau desorbție însoțit de reacția chimică, regimul de circulație și cel termic al fazelor prezente în reactor, transferul de căldură între faze. Modelul matematic reprezentat, în ipoteza unei circulații ideale cu deplasare (curgere piston) pentru ambele faze, printr-un sistem de ecuații diferențiale de ordinul întîi, rezultă din ecuațiile de bilanț de masă, entalpie și impuls scrise pentru un element infinitezimal de reactor.

The present paper deals with a general mathematical model for the analysis and the dimensioning of the gas-liquid reactors with wet filler, considering the mass and heat transfer around the interface. The paper analysis the phenomena described by the mathematical model: the absorption and desorption process accompanied by the chemical reaction, the circulation and thermal systems of the phases in the reactor, the heat transfer between phases. Starting from the hypothesis of an ideal flow (piston flow) for both phases, the mathematical model represented by a system of first order differential equations is obtained from the mass balance, enthalpy and impulse equations written for an infinitesimal reactor element.

В настоящей работе приводится общая математическая модель для анализа и расчета реакторов газ-жидкость со смоченной насадкой, с учетом массо- и теплопередачи вокруг поверхности раздела. Анализируются явления, описываемые математической моделью: процесс абсорбции или десорбции, сопровождаемый химической реакцией, режим движения и термический присутствующих в реакторе фаз, теплопередача между фазами. Разработанная в гипотезе идеального движения с перемещением (течение поршневого типа) для обеих фаз, в виде системы дифференциальных уравнений первого порядка, математическая модель вытекает из уравнений материального баланса, энтальпии и импульса, составленных для бесконечно малого элемента реактора.

Reactoarele gaz-lichid cu umplutură udată, în care au loc reacții între specii distribuite în fază gazoasă și lichidă, sînt frecvent întîlnite în practica industrială (tabelul 1).

Asigurînd o arie interfacială mare pe unitatea de volum (tabelul 2), aceste reactoare sînt utilizate cu preponderență pentru reacții rapide și instantanee în raport cu transferul de masă.

Analiza, dimensionarea și conducerea reactoarelor cu umplutură necesită dezvoltarea unui model matematic care să descrie cît mai fidel fenomenele care se desfășoară în reactor. Construirea acestui model presupune:

a) exprimarea vitezei procesului de absorbție sau desorbție cu reacție chimică;

b) caracterizarea regimului de circulație a fazelor;

c) caracterizarea regimului termic al fazelor.

Ing. LIVIU IONIȚĂ. Centrul de Calcul — București.
Dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

I. Aspecte teoretice

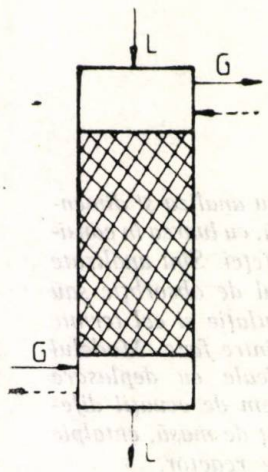
1. *Viteza procesului chimic eterogen*

Procesul chimic care se desfășoară în reactor, în cazul unui regim izoterm, este rezultatul interacțiunii transferului de masă al reactanților spre zona de reacție și a produșilor de la această zonă, cu reacția chimică omogenă. Viteza procesului este rezultanta, conform unei legi de combinare specifice, a vitezelor acestor etape elementare. Pentru sistematizare, s-a introdus în literatură [1—4] noțiunea de „regim cinetic", care exprimă raportul dintre viteza reacției chimice omogene și viteza transferului de masă în faza în care se desfășoară reacția. Interacțiunea, reacție chimică—transfer de masă, poate fi privită sub două aspecte:

— al influenței reacției chimice asupra transferului de masă, concretizată printr-o amplificare, în majoritatea cazurilor, a fluxului de gaz prin interfață și caracterizată sintetic prin factorul de amplificare a absorbției, E [1, 6, 7];

Tabelul 1

REACTOARE GAZ—LICHID CU UMPLUTURĂ UDATĂ DE IMPORTANȚĂ INDUSTRIALĂ

	Reprezentare/Denumire	Reactant în		Aplicații practice
		faza gazoasă	faza lichidă	
Interfață gaz-lichid continuă	 Reactoare cu umplutură udată cu circulația gazelor în contra și echicurent	CO_2	Carbonați de Na, K Etanolamine	— purificarea gazelor de sinteză — obținerea CO_2 de înaltă puritate
		H_2S	Etanolamine Soluții alcaline de Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4	— eliminarea H_2S din gaze reziduale de combustie și de sinteză
		SO_2	$NaHCO_3$, Na_2SO_3 $NaNO_2$, $Ca(OH)_2$	— eliminarea SO_2 din gaze reziduale, gaze combustibile și de sinteză.
		NH_3	H_2SO_4	— obținerea sulfatului de amoniu
		SO_3	Dodecil—benzen H_2SO_4	— sulfonarea dodecil-benzenului — prepararea H_2SO_4 monohidrat — prepararea oleumului
		NO_x	H_2O, HNO_3 diluat.	— obținerea HNO_3 — îndepărtarea NO_x din gazele reziduale.

Tabelul 2

CARACTERISTICI GENERALE ALE REACTOARELOR GAZ-LICHID [1]

Denumirea	A_i/V_L	$a_v/(1-\varepsilon_G)$	$1-\varepsilon_G$	$\alpha=(1-\varepsilon_G)/a_v\delta_L$
	m_i^2/m_L^3	$m_i^2/m_{reactor}^3$	$m_L^3/m_{reactor}^3$	$m_L^3/m_{reactor}^3$
Reactor cu pulverizare	1200	60	0,05	2—10
Reactor cu umplutură udată	1 200	120	0,08	10—100
Reactor cu talere	1 000	150	0,15	10—100
Reactor cu barbotare	20	20	0,98	4 000—10 000

A_i — aria interfeței; a_v — aria interfeței raportată la volumul reactorului; δ_L — grosimea stratului (filmului) de lichid; ε_G — fracția din volumul reactorului ocupată de gaz; V_L — volumul fazei lichide.

— al influenței transferului de masă al reactanților spre zona de reacție asupra reacției chimice omogene, concretizată printr-o utilizare mai redusă a volumului fazei în care are loc reacția și exprimată sintetic prin factorul de utilizare a fazei, η, [1, 2, 5], cu valori subunitare.

Cu ajutorul acestor factori, viteza procesului, mărime măsurabilă, utilizată direct în modelul matematic, se exprimă prin:

$$v_{pj} = E_j \cdot k_{Lj} \cdot c_{ji}, \text{ kmol/m}_i^2\text{ s}; \quad (1)$$

dacă se utilizează factorul de amplificare,

sau prin:

$$v_{pj} = \eta_j \cdot v_{Rj}, \text{ kmol/m}_L^3\text{ s}; \quad (2)$$

dacă se utilizează factorul de utilizare a fazei lichide.

Expresiile pentru factorul de amplificare și de utilizare a fazei lichide se obțin, pentru fiecare caz concret de reacție chimică și etape de transport, prin rezolvarea ecuației care furnizează profilul concentrației speciei în jurul interfeței și, deci, a valorii gradientului acesteia, la interfață.

În cazul în care rezistența la transferul de masă în faza gazoasă este importantă, concentrația speciei la interfață nu mai poate fi exprimată direct și trebuie determinată iterativ din condițiile de continuitate a fluxului molar prin interfață:

$$k_{Gj}(p_{jG} - p_{ji}) = E_j \cdot k_{Lj} \cdot c_{ji}$$

Concentrațiile la interfață în cele două faze se consideră legate printr-o relație de echilibru, în cazul de față prin legea Henry, $p_{ji} = He_j \cdot c_{ji}$.

În ipoteza acceptării modelului stratului stagnant (Whitman), pentru reprezentarea etapelor de transport între faze, în cazul reacțiilor cu stoichiometria, $A_{(G)} + bB_{(L)} \rightarrow$ produși, distribuția concentrației reactanților în jurul interfeței este reprezentată în figura 1.

Trebuie să se precizeze că, pentru majoritatea cazurilor întîlnite în practică, modelul stratului stagnant este suficient de precis în raport cu modelele de penetrație (Higbie), penetrație—reînnoire (Danckwerts). Diferențele obținute în ceea ce privește interacțiunea reacției chimice cu transferul de masă, utilizînd diferitele modele pentru transferul de masă, se înscriu în limitele erorilor cu care pot fi apreciate celelalte mărimi care caracterizează procesul chimic [1, 5].

Modelul stratului stagnant are marele avantaj al unui efort matematic mai redus pentru determinarea expresiilor factorilor de interacțiune. În tabelul 3, sînt prezentate expresiile factorului de amplificare

Tabelul 3

EXPRESII PENTRU VITEZA PROCESULUI ŞI FACTORUL DE AMPLIFICARE A ABSORBŢIEI

Regimul cinetic	Reacţie omogenă	Viteza procesului, kmol/m^3_is	Factorul de amplificare a absorbţiei	Sursa bibliografică
Reacţie instantanee	a) ireversibilă $a + bB \rightarrow$ produşi	$v_{PA} = k_L\left(c_{Ai} + \frac{1}{b}\frac{D_B}{D_A}c_B\right) = \frac{1}{1/k_G + H_e/k_G}\left(p_A + \frac{1}{b}\frac{D_B}{D_A}H_e c_B\right) = \frac{1}{1/H_e k_G + 1/k_L}\left(\frac{p_A}{H_e} + \frac{1}{b}\frac{D_B}{D_A}c_B\right)$	$E = \frac{v_{PA}}{k_L \cdot c_{Ai}} = E_\infty = 1 + \frac{1}{b}\frac{D_B}{D_A}\cdot\frac{C_B}{c_{Ai}}$	[1]
	b) reversibilă $A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C + D,\ K_c$	$v_{PA} = k_L\left\{(c_{Ai} - c_A) - \frac{1}{2}K_c c_{Ai} + \frac{1}{2}[K_c c_{Ai} + 4K_c c_{Ai}(c_B + \sqrt{K_c c_A c_B})]^{1/2} - \sqrt{K_c c_A c_B}\right\}$	$E = \frac{v_{PA}}{k_L(c_{Ai} - c_A)}$	[2]
Reacţie rapidă	a) ireversibilă de ordinul 1 sau pseudoordinul 1 $A + bB \longrightarrow$ produşi $v_{RA} = kc_A$ $v_{RA} = (kc_B)\,c_A$	$v_{PA} = k_L c_{Ai} \cdot E$	$E = \frac{Ha}{\text{th } Ha}$ $\quad Ha = \frac{\sqrt{kc_B D_A}}{k_L}$ $E = Ha.$, dacă $Ha \gg 4$ $E = \frac{Ha^2(\alpha - 1) + Ha\ th\ Ha}{1 + Ha(\alpha - 1)\ th\ Ha}$ (α – vezi tabelul 2)	[1]
	b) ireversibile de ordinul 2 $v_{RA} = kc_A c_B$	$v_{PA} = k_L c_{Ai} \cdot E$	Soluţii aproximative: $E = \frac{Ha'}{th\ Ha'}$ $\quad Ha' = \sqrt{\frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1}}$ $E = 1 - (E_\infty - 1)\left[1 - \exp\left(-\frac{Ha - 1}{E_\infty - 1}\right)\right]$ $E = 1 + \frac{Ha}{\alpha_1}[1 - \exp(-0{,}65\ Ha \cdot \sqrt{\alpha_1})]$ $\alpha_1 = \frac{Ha}{E_\infty - 1} + \exp\left[\frac{0{,}68}{\text{Ha}} - \frac{-0{,}45\ Ha}{E_\infty - 1}\right]$	[1]
	c) reversibilă $A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} P,\ K_c$ $v_{RA} = k\left(c_A - \frac{1}{K_c}c_P\right)$	$v_{PA} = \frac{k_L(c_{Ai} - c_A)(1 + K_c D_P/D_A)}{1 + K_c\frac{D_P}{D_A}\cdot\frac{\text{th}\left(\sqrt{D_A k(1 + K_c D_P/D_A)/k_L^2 K_c}\right)}{\sqrt{D_A k(1 + K_c D_P/D_A)/k_L^2 K_c}}}$	$E = \frac{v_{PA}}{k_L(c_{Ai} - c_A)}$	[2]

pentru cîteva cazuri cu importanţă practică, cu aplicaţii la reactoarele gaz—lichid cu umplutură udată. Alte cazuri sînt tratate în monografiile lui A s t a r i t a [5] şi D a n c k w e r t s [2], dedicate exclusiv reacţiilor gaz—lichid.

Reacţiile chimice însoţite de desorbţia unui produs gazos sînt tratate mai puţin în literatura de specialitate, deşi importanţa lor practică, uneori, o poate depăşi pe cea a reacţiilor însoţite de absorbţie. Deoarece desorbţia se realizează simultan cu un aport important de căldură, în multe cazuri investiţiile pentru coloana de desorbţie sînt mult mai mari decît pentru coloana de absorbţie complementară. Există puţine lucrări referitoare la modelarea reactoarelor din această categorie [6, 7], dimensionarea acestora efectuîndu-se încă după reguli empirice.

În principiu, tratarea reacţiei chimice însoţită de desorbţie poate urma metodologia pentru cazul absorbţiei cu reacţie chimică, în special, pentru regimurile cinetice cu reacţie lentă şi foarte lentă. Deoarece, în timpul desorbţiei, concentraţia componentului gazos care se desoarbe nu poate fi zero, în zona convectivă, o comportare ireversibilă a reacţiei nu este posibilă. Sînt necesare, încă, cercetări

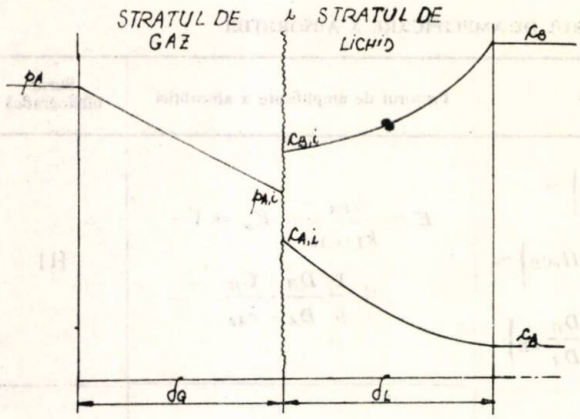


Fig. 1. Profilul concentrațiilor reactanților în jurul interfeței pentru reacția $A + bB \rightarrow$ produși.

suplimentare pentru a deduce expresiile de viteză a procesului de reacție chimică însoțită de desorbție.

2. *Circulația fazelor*

Contactarea fazei gazoase cu faza lichidă, în prezența umpluturii, deși simplă constructiv și avantajoasă economic, conduce la regimuri de curgere complicate, depinzînd de valoarea raportului dintre debitul de gaz și de lichid, proprietățile fizice ale fazelor (densitate, viscozitate, tensiune superficială), proprietățile umpluturii (fracția de goluri, aria specifică), tendința de spumare [8, 9].

Spre deosebire de procesele gaz—lichid cu transfer fizic (absorbție, rectificare, umidificare etc.), în care fazele circulă în contracurent pentru a asigura o forță motrice cît mai mare, reactoarele gaz—lichid în cazul reacțiilor rapide, ireversibile, pot fi operate și cu cele două faze în echicurent, cu marele avantaj al lipsei fenomenului de înecare și, prin urmare, a unei încărcări mai mari a umpluturii.

Interacțiunea între cele două faze în curgere este exprimată sintetic prin valoarea coeficientului de frecare, care determină pierderea de presiune în reactor, și prin mărimea ariei interfaciale între cele două faze, determinată pentru valoarea debitului transportat prin interfață. Pentru acești doi parametri, în literatura de specialitate au fost propuse numeroase relații de calcul, care vor fi prezentate în partea a doua a lucrării.

Datorită complexității circulației celor două faze se utilizează, pentru caracterizarea acesteia, modele de curgere simplificate. Pentru faza gazoasă se acceptă, practic întotdeauna, o reprezentare prin modelul ideal cu deplasare (G_D), iar pentru faza lichidă, modelele ideale cu deplasare (L_D) sau cu amestecare perfectă (L_R) și modelele reale cu dispersie axială și/sau radială, sau modelul celular. În funcție de modelul de circulație ales, ecuațiile modelului matematic se scriu la scara elementului de reactor (pentru modelele cu deplasare sau cu dispersie axială) sau la scara întregului reactor sau fazei (pentru modelele cu amestecare perfectă sau celular).

Sînt numeroase cazurile practice în care detalierea circulației prin modele reale, cu luarea în considerare și a stării de segregare, nu se justifică datorită nivelului scăzut de precizie a cunoașterii celorlalte fenomene din reactor. Din această cauză și în această lucrare, modelul acceptat este cel ideal, cu deplasare pentru ambele faze, care pot circula în echisau contracurent.

3. *Transferul de căldură între faze și regimul termic*

Procesul chimic gaz—lichid este însoțit de efecte termice determinate atît de reacția chimică omogenă, cît și de fenomenele de absorbție/desorbție și evaporare/condensare care o însoțesc. Aceste efecte termice pot avea valori importante, ceea ce implică transferul de căldură între faze și/sau spre un agent termic, care poate fi și mediul înconjurător. Deoarece, temperatura influențează exponențial viteza de reacție, cunoașterea profilului temperaturii fazelor în jurul interfeței prezintă o importanță mai mare pentru reactoarele gaz—lichid, în special, în cazul operării adiabate, comparativ cu aparatele în care au loc doar fenomene fizice. Valoarea absolută a temperaturii interfeței influențează, la rîndul ei, echilibrul de fază (gaz—lichid, vapori—lichid) care se stabilește în reactor.

Studiile referitoare la profilele de temperatură în cele două faze sînt puțin numeroase [2], datorită, în primul rînd, atît dificultăților experimentale, cît și faptului că, doar în cazul unor reacții puternic exoterme, creșterea de temperatură este sesizabilă, capacitatea calorică și conductivitatea termică a fazei lichide avînd valori relativ ridicate. Din această cauză, ecuația de difuziune cu reacție chimică se poate rezolva, în jurul interfeței, decuplată de ecuația conducției cu termen-sursă, presupunînd fie stratul stagnant izoterm, fie la o temperatură medie între cea de la interfață și cea din zona convectivă. În multe cazuri se poate utiliza ipoteza simplificatoare a lipsei rezistenței termice într-una din faze, ceea ce elimină procesul iterativ de determinare a temperaturii nemăsurabile a interfeței.

II. Modelul matematic

Avîndu-se în vedere cele discutate anterior, modelul matematic al reactorului cu umplutură udată este elaborat în următoarele ipoteze:

— regim staționar de funcționare;

— circulația fazelor în reactor este considerată ideală cu deplasarea ($G_D - L_D$);

— regimul termic de operare este adiabat;

— viteza procesului este exprimată general prin $v_{Pj} = k_{Lj} c_{ji} E_j$ și poate fi particularizată funcție de „regimul cinetic" din reactor în modul discutat la punctul (I. 1);

— faza gazoasă conține un singur component (A) solubil în faza lichidă în care se găsește reactantul (B), cu care acesta reacționează; restul componenților gazoși se consideră inerți (I);

— componentul B nu se vaporizează la temperatura din reactor, dar solventul S se poate repartiza între cele două faze. Reacția care are loc este ireversibilă, descrisă de stoichiometria:

$$A_{(G)} + bB_{(L)} \longrightarrow rR_{(L)} \qquad (3)$$

— căldurile specifice ale gazului solubil (C_A), a inertului (C_I), vaporilor solventului (C_S), lichidului (C_L) sînt considerate constante. Căldura de vaporizare a solventului (λ_S) este constantă.

Deoarece circulația este ideală cu deplasarea pentru ambele faze, ecuațiile modelului matematic se obțin din ecuațiile de bilanț de impuls, de masă și de energie calorică scrise pentru un element infinitezimal de reactor. O secțiune printr-un astfel de element este arătată în figura 2.

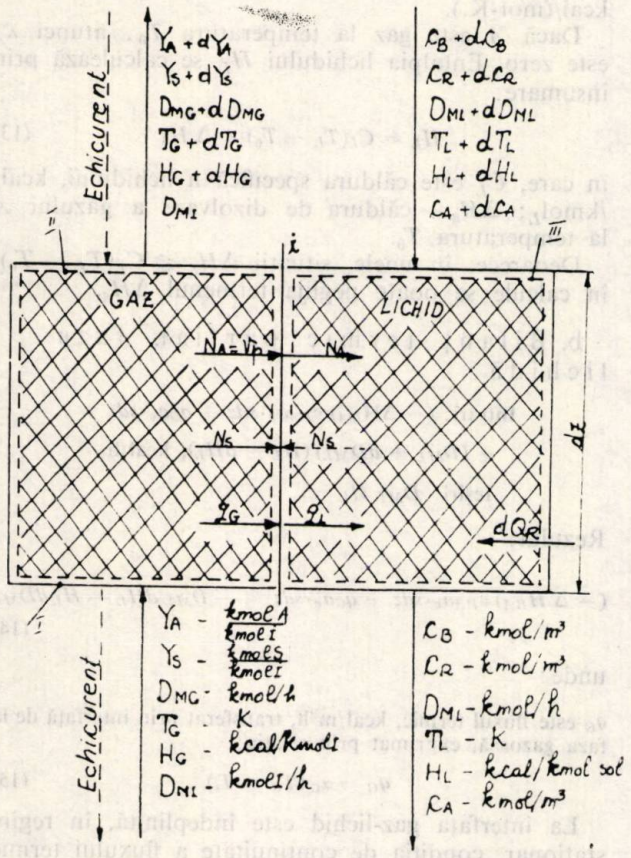


Fig. 2. Elementul diferențial de reactor.

1. *Bilanțul de masă*

a. Bilanț global (anvelopa I, fig. 2)

Pentru circulația în contracurent și în regim staționar avem:

— Intrări: $D_{MG} \cdot M_G + (D_{ML} + dD_{ML}) \cdot M_L$, kg/h

— Ieșiri: $(D_{MG} + dD_{MG}) \cdot M_G + D_{ML} \cdot M_L$,

unde:

D_{MG} și D_{ML} sînt debitele molare ale celor două faze, kmol/h;

M_G și M_L — masele moleculare medii ale celor două faze, kg/kmol.

Rezultă:

$$M_G \cdot dD_{MG} = \pm M_L \cdot dD_{ML} \qquad (4)$$

Pentru circulația în echicurent, în membrul drept al ecuației (4) va apărea semnul minus. Debitul total de gaz se exprimă funcție de debitul de gaz inert, D_{MI}, astfel:

$$D_{MG} = D_{MI}\,(1 + Y_A + Y_S), \quad \text{kmol/h}$$

în care:

Y_A, Y_S sînt rapoartele molare ale componentului A și solventului S, $\text{kmol}_{A(S)}/\text{kmol}_I$.

Prin urmare:

$$dD_{MG} = D_{MI}\,(dY_A + dY_S) \qquad (4')$$

b. Bilanțul molar global, faza gazoasă (anvelopa II, fig. 2)

— Intrări: D_{MG}, kmol/h

— Ieșiri: $D_{MG} + dD_{MG} + v_{PA} \cdot a_V \cdot s dZ \pm N_S a_v \cdot s \cdot dz$,

de unde:

$$-dD_{MG} = \pm v_{PA} \cdot a_v \cdot S dz \pm N_S a_v s dz \qquad (5)$$

în care:

v_{PA} este viteza procesului de absorbție a componentului A, egală, conform definiției, cu fluxul de A transferat prin interfață, $\text{kmol}_A/\text{m}_i^2$ h;

N_S — fluxul de solvent transferat prin aceeași interfață, definit ca $k_{GS}(p_S - p_{Si})$, $\text{kmol}_S/\text{m}_i^2$ h;

a_v — aria interfeței raportată la volumul reactorului, $\text{m}_i^2/\text{m}_r^3$;

s — aria secțiunii transversale a reactorului, m^2.

Semnul minus din fața primului termen din membrul drept al ec. (5) apare pentru circulația în echicurent, iar de la termenul al doilea, pentru vaporizarea solventului.

c. Bilanțul parțial molar pentru componentul A, faza gazoasă.

— Intrări: $D_{MI}\,Y_A$, kmol_A/h

— Ieșiri: $D_{MI}\,(Y_A + dY_A) + v_{PA} \cdot a_v \cdot s dz$

Rezultă:

$$-D_{MI}\,dYA = \pm v_{PA} \cdot a_v \cdot s dz \qquad (6)$$

unde semnul minus apare pentru circulația în echicurent.

d. Bilanțul parțial molar pentru componentul A în fază lichidă (anvelopa III, fig. 2)

Bilanțul este valabil numai în situațiile în care nu este consumată întreaga cantitate de component A în stratul stagnant (reacții lente, foarte lente).

Pentru elementul diferențial de înălțime, dz, bilanțul este următorul (circulație în contracurent):

— Intrări: $\frac{M_L}{\rho_L} \cdot (D_{ML} + dD_{ML}) \cdot (c_A + dc_A)$, kmol_A//h

— Ieșiri: $\frac{M_L}{\rho_L} D_{ML}\, c_A + v_{PA} \cdot a_v \cdot s dz$

Rezultă:

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{\rho_L}{M_L D_{ML}} \cdot \left[-\frac{M_L}{\rho_L} \cdot c_A \frac{d \cdot D_{ML}}{dz} + v_{PA} s \cdot a_v \right] \qquad (7)$$

e. Bilanțul parțial molar pentru componentul B, faza lichidă

Pentru circulația în contracurent:

$$\text{intrări: } \frac{M_L}{\rho_L}(D_{ML}+dD_{ML})(c_B+dc_B),\ \text{kmol}_B/\text{h}$$

$$\text{ieșiri: } \frac{D_{ML}}{\rho_L}M_L c_B + b\cdot v_{PA}a_v\cdot dz$$

de unde rezultă:

$$\frac{dc_B}{dz}=\frac{\rho_L}{M_L D_{ML}}\cdot\left[-\frac{M_L}{\rho_L}c_B\frac{dD_{ML}}{dz}\pm b\cdot v_{PA}\cdot a_v\right] \quad (8)$$

În ec. (8), semnul minus apare pentru circulație în echicurent.

f. Bilanț parțial molar pentru componentul R, faza lichidă

Pentru circulația în contracurent:

$$\text{intrări: } \frac{M_L}{\rho_L}(D_{ML}+dD_{ML})(c_R+dc_R)+$$
$$+\,r\cdot v_{PA}a_t s\cdot \text{dz},\ \text{kmol}_R/\text{h}$$

$$\text{ieșiri: } \frac{M_L}{\rho_L}D_{ML}\cdot c_R$$

de unde rezultă:

$$\frac{dc_R}{dz}=\frac{\rho_L}{M_L D_{ML}}\left[-\frac{M_L}{L}\cdot c_R\frac{dD_{ML}}{dz}\pm r\cdot v_{PA}\cdot a_v\cdot s\right] \quad (9)$$

unde:

ρ_L, este densitatea lichidului, kg/m³. În ec. (9) semnul pozitiv apare pentru circulația în echicurent.

g. Bilanț parțial molar pentru solventul S, faza gazoasă

Intrări: $D_{MI}\cdot Y_S$ — contracurent

$D_{MI}(Y_S+dY_S)$ — echicurent, kmol_s/h

Ieșiri: $D_{MI}(Y_S+dY_S)\pm N_s a_v\cdot s\cdot dz$ — contracurent,

$D_{MI}\cdot Y_S\pm N_s a_v\cdot s\cdot dz$ — echicurent.

Rezultă:

$$-D_{MI}\,dY_S=\pm N_s a_v\cdot s\cdot dz\ \text{(contracurent)} \quad (10)$$

și:

$$D_{MI}\,dY_S=\pm N_s a_v\cdot s\cdot dz\ \text{(echicurent)} \quad (10')$$

Fluxul de solvent care trece prin interfața gaz—lichid (N_S) se ia cu semnul plus pentru condensare și minus pentru vaporizare.

2. *Bilanțul termic*

a. Bilanț termic global (anvelopa I, fig. 2)

În ipotezele simplificatoare prezentate (regim termic adiabat, regim de funcționare staționar), rezultă:

$$\text{intrări: } D_{MI}H_G+(H_L+dH_L)D_{ML}+$$
$$+(-\Delta H_{RA})v_{PA}sa_v\cdot dz,\ \text{kcal/h}$$

$$\text{ieșiri: } D_{MI}\cdot(H_G+dH_G)+D_{ML}\cdot H_L$$

Se obține:

$$D_{ML}\,dH_L+(-\Delta H_{RA})v_{PA}\cdot a_v\cdot sdz=\pm D_{MI}\,dH_G \quad (11)$$

Semnul minus apare pentru circulația în echicurent în ec. (11). Aici, H_G reprezintă entalpia gazului în kcal/kmol_I; H_L — entalpia lichidului, în kcal/kmol_L, iar (ΔH_{RA}) — efectul termic al reacției, kcal/kmol_A.

Entalpia fazei gazoase se raportează la inert [8]:

$$H_G=C_I(T_G-T_0)+Y_A\cdot[C_A(T_G-T_0)+\lambda_A]+$$
$$+\,Y_S[C_S(T_G-T_0)+\lambda_S] \quad (12)$$

în care, T_0 — temperatura de referință (de obicei, 273 K); C_A, C_I, C_S — călduri specifice pentru specia A, inert și respectiv vapori de solvent, S în kcal/(mol·K.).

Dacă A este gaz la temperatura T_0, atunci λ_A este zero. Entalpia lichidului H_L se calculează prin însumare:

$$H_L=C_L(T_L-T_0)+\Delta H_s \quad (13)$$

în care, C_L este căldura specifică a lichidului, kcal/kmol_L; ΔH_s — căldura de dizolvare a gazului A la temperatura T_0.

Deoarece, în unele situații $\Delta H_s \ll C_L(T_L-T_0)$. în calcule se poate neglija termenul ΔH_s.

b. Bilanț termic parțial, faza lichidă

$$\text{Intrări: } (-\Delta H_{RA})v_{PA}a_v\cdot sdz+q_G a_v\cdot sdz+$$
$$+(D_{ML}+dD_{ML})(H_L+dH_L),\ \text{kcal/h}.$$

$$\text{Ieșiri: } D_{ML}H_L$$

Rezultă:

$$(-\Delta H_{RA})v_{PA}a_v\cdot sdz+q_G a_v\cdot sdz=-D_{ML}\,dH_L-H_L\,dD_{ML} \quad (14)$$

unde:

q_G este fluxul termic, $\text{kcal/m}^2\text{h}$, transferat prin interfață de la faza gazoasă, exprimat prin relația:

$$q_G=\alpha_G(T_G-T_i) \quad (15)$$

La interfața gaz-lichid este îndeplinită, în regim staționar, condiția de continuitate a fluxului termic și prin urmare:

$$q_G=\alpha_G(T_G-T_i)=\alpha_L(T_i-T_L)=q_L \quad (16)$$

în care:

α_L, α_G reprezintă coeficienți parțiali de transfer de căldură de partea lichidului, respectiv gazului, $\text{kcal/m}^2\text{h K}$.

Expresiile dH_G și dH_L se obțin prin derivarea relațiilor (12) și (13):

$$dH_G=C_I dT_G+Y_A C_A dT_G+[C_A(T_G-T_0)+\lambda_A]\,dY_A+$$
$$+\,Y_S C_s dT_G+[C_s(T_G-T_0)+\lambda_s]\,dY_S \quad (17)$$

$$dH_L=C_L\,dT_L \quad (18)$$

3. *Bilanțul impulsului, faza gazoasă, elementul de reactor*

Pentru curgerea unui fluid peste straturi granulare sau corpuri de umplere udate, pierderea de presiune rezultă din ecuația Bernoulli scrisă pentru elementul de înălțime dz, [9]:

$$-g\,dz+\frac{1}{2}d\left(w_G^2\right)-\frac{1}{\rho_G}dp-F=0$$

Înlocuind pentru energia de frecare o expresie Fanning, $F = f \frac{dz}{d} \frac{w_G^2}{2}$ și neglijînd primii doi termeni din ecuația Bernoulli, deoarece forțele de gravitate la gaze pot fi neglijate, iar pierderea de presiune este relativ mică în comparație cu presiunile din reactor, rezultă pentru pierderea de presiune ecuația:

$$\frac{dp}{dz} = -f \frac{w_G^2}{2d} \cdot \rho_G \tag{19}$$

unde:

f este factorul de frecare cu expresii specifice umpluturii udate;
w_G viteza fictivă a gazului, m/s;
g — accelerația gravitațională, m/s²;
ρ_G — densitatea gazului, kg/m³;
d — diametrul reactorului, m. Alte expresii pentru pierderea de presiune la curgerea peste straturi granulare udate se găsesc în literatura [8, 9].

În continuare, ecuațiile de bilanț sînt prelucrate pentru a le aduce în forma finală, diferențială.

Din ecuațiile (6), (10) și (10′) se obține:

$$\frac{dY_A}{dz} = \pm \frac{1}{D_{MI}} v_{PV} a_v \cdot s \tag{20}$$

$$\frac{dY_S}{dz} = \pm \frac{1}{D_{MI}} N_S a_v \cdot s \tag{21}$$

Din ecuația (4′) rezultă:

$$\frac{dD_{MG}}{dz} = D_{MI} \left(\frac{dY_A}{dz} + \frac{dY_S}{dz} \right) \tag{22}$$

iar din ecuația (4) se obține:

$$\frac{dD_{ML}}{dz} = \pm \frac{M_G}{M_L} \frac{dD_{MG}}{dz} \tag{23}$$

Înlocuind $(\Delta H_{RA})\ v_{PA} s a_v dz$ din ec. (11) în ec. (14) și introducînd apoi în ecuația obținută, expresiile pentru dH_G (ec. 17), H_L (ec. 13) și q_G (ec. 15), rezultă în final:

Tabelul 4

ECUAȚIILE MODELULUI MATEMATIC

Nr. crt.	Ecuația modelului
1	$\frac{dY_A}{dz} = \mp \frac{1}{D_{MI}} \cdot v_{PA} \cdot a_v \cdot s$
2	$\frac{dY_s}{dz} = \mp \frac{1}{D_{MI}} \cdot N_s \cdot a_v \cdot s$
3	$\frac{dD_{MG}}{dz} = D_{MI} \left(\frac{dY_A}{dz} + \frac{dY_s}{dz} \right)$
4	$\frac{dD_{ML}}{dz} = \pm \frac{M_G}{M_L} \cdot \frac{dD_{MG}}{dz}$
5	$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1}{D_{MI}(C_I + Y_A C_A + Y_S C_S)} \cdot \left\{ \mp \alpha_g (T_G - T_i) \cdot a_v s \cdot \mp C_L (T_L - T_0) \cdot \frac{dD_{ML}}{dz} \mp D_{MI} [C_A (T_G - T_0) + \lambda_A] \frac{dY_A}{dz} \right.$ $\left. \mp D_{MI} [C_S (T_G - T_0) + \lambda_S] \cdot \frac{dY_S}{dz} \right\}$
6	$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{D_{ML} \cdot C_L} \cdot \left[-\alpha_L (T_i - T_L) \cdot a_v \cdot s - C_L (T_L - T_0) \frac{dD_{ML}}{dz} - (\Delta H_{RA}) \cdot V_{P,A} \cdot a_v \cdot s \right]$
7	$\frac{dC_A}{dz} = \frac{\rho_L}{M_L \cdot D_{ML}} \left[-\frac{M_L}{\rho_L} \cdot C_A \cdot \frac{dD_{ML}}{dz} + v_{P,A} \cdot s \cdot a_v \right]$
8	$\frac{dc_R}{dz} = \frac{\rho_L}{M_L \cdot D_{ML}} \cdot \left[-\frac{M_L}{\rho_L} c_R \cdot \frac{dD_{ML}}{dz} \pm r \cdot V_{PA} \cdot a_v \cdot s \right]$
9	$\frac{dc_B}{dz} = \frac{\rho_L}{M_L \cdot D_{ML}} \cdot \left[-\frac{M_L}{\rho_L} c_B \cdot \frac{dD_{ML}}{dz} \pm b \cdot v_{p,A} \cdot s \cdot a_v \right]$
10	$\frac{dp}{dz} = -f \cdot \frac{\rho_G}{d} \cdot \frac{w_G^2}{2}$

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1}{D_{MI}(C_I + Y_A C_A + Y_S C_S)} \left\{ \pm \alpha_G (T_G - T_i) a_v s \pm \right.$$

$$\pm C_L (T_L - T_0) \frac{dD_{ML}}{dz} \pm D_{MI} \cdot [C_A (T_G - T_0) + \lambda_A] \frac{dY_A}{dz} \pm$$

$$\left. \pm D_{MI} \cdot [(C_S (T_G - T_0) + \lambda_S] \frac{dY_S}{dz} \right\} \quad (24)$$

Introducînd în ec. (14) expresiile q_L (ec. 16), H_L (ec. 13) şi dH_L (ec. 18) şi efectuînd calculele rezultă:

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{D_{ML} \cdot C_L} \left[- \alpha_L (T_i - T_L) a_v s - \right.$$

$$\left. - C_L (T_L - T_0) \frac{dD_{ML}}{dz} - (- \Delta H_{RA}) v_{PA} a_v \cdot s \right] \quad (25)$$

Ecuaţiile diferenţiale (7) — (9) şi (19) — (25) reprezintă ecuaţiile modelului matematic al reactorului gaz-lichid cu umplutură udată. Aceste ecuaţii sînt prezentate în tabelul 4.

III. Concluzii

S-a dedus un model general al reactoarelor gaz-lichid cu umplutură udată, care reflectă suficient de exact variaţia principalelor mărimi în lungul umpluturii (temperaturile şi debitele celor două faze în contact, compoziţiile gazului şi lichidului etc.), în limitele unor ipoteze simplificatoare prezentate în capitolul 3.

Modelul rezultat din ecuaţiile de bilanţ de masă, entalpie şi impuls este alcătuit dintr-un sistem de ecuaţii diferenţiale de ordinul unu.

Valabilitatea modelului va fi testată pentru un caz concret, absorbţia CO_2 în soluţii de K_2CO_3 ($KHCO_3$) activate. Parametrii necesari rezolvării ecuaţiilor modelului matematic, precum şi rezultatele testării acestuia pentru exemplul amintit vor fi prezentate într-o lucrare ulterioară.

Lista notaţiilor folosite

A — specia chimică A,
a_v — aria interfeţei gaz-lichid, $m_i^2/m^3_{reactor}$
B — specia interfeţei B,
b — coeficientul stoichiometric al componentului B,
c — concentraţia molară, kmol/m³
C — căldura specifică, kcal/kmol·K,
d — diametrul reactorului, m,
ΔH_{RA} — efectul termic al reacţiei, kcal/kmol$_A$,
ΔH_S — căldura de solubilizare, kcal/kmol$_A$,
D_{MG} — debitul molar total de gaz, kmol/s,
D_{ML} — debitul molar total de lichid, kmol/s,
D_{MI} — debitul molar total de inert, kmol/s,
D_A, D_B, D_P — coeficienţii de difuziune pentru componenţii A, B, P (tabelul 3)
E — factorul de amplificare a absorbţiei,
f — factorul de frecare pentru umpluturi udate,
g — acceleraţia gravitaţională, m/s²,
H — entalpia, kcal/kmol,
Ha — numărul lui Hatta (tabelul 3)
He — constanta Henry, l·at/mol,
Kc — constanta de echilibru pentru reacţia reversibilă (tabelul 3)
k_L — coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza lichidă, m/h,
k_G — coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza gazoasă, mol/m² h at,
k — constanta de viteză a reacţiei chimice (tabelul 3)
M — masa molară, kg/kmol,
N — fluxul molar de substanţă, kmol/m_i^2 s,
p — presiunea, at,
q — fluxul termic, kcal/m_i^2·s,
R — specia chimică R,
r — coeficientul stoichiometric al componentului R,
s — secţiunea transversală a reactorului, m²,
T — temperatura, K,
v_P — viteza procesului, kmol/m_i^2 s,
v_R — viteza de reacţie, kmol/m_L^3 s,
w — viteza fictivă, m/s,
Y_j — raportul molar al componentului „j“, kmol$_j$/kmol$_i$.

Litere greceşti

α — coeficientul parţial de transfer de căldură, kcal/m_i^2·s·K,
λ — căldura de vaporizare, kcal/kmol,
η — factorul de utilizare a fazei lichide,
ρ — densitate, kg/m³

Indici

A — pentru componentul A,
B — pentru componentul B,
G — pentru faza gazoasă,
I — pentru gazul inert,
i — pentru interfaţa gaz-lichid,
j — un component oarecare,
L — pentru faza lichidă,
M — pentru debitul molar,
P — pentru proces,
R — pentru componentul R,
S — pentru solventul sistemului de reacţie,
o — stare de referinţă.

Bibliografie.

1. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O. ,,Reactoare chimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
2. DANKWERTS, P. V., ,,Gas-liquid reaction", McGraw-Hill, New-York, 1970.
3. DANKWERTS, P. V. şi SHARMMA, M. M., Chem. Engn., oct. 1966, CE. p. 244.
4. JUVEKAR, V. A. şi SHARMMA, M.M., Trans. Chem. Engrs., 55, 1977, p. 77.
5. ASTARITA, G.. ,,Mass transfer with Chemical reaction", Elsevier, Amsterdam, 1967.
6. ASTARITA, G. şi SAVAGE, D. W., Chem. Eng. Sci., 35, 1980, p. 649.
7. ASTARITA, G. şi SAVAGE, D. W., Chem. Eng. Sci., 35, 1980, p. 1 755.
8. DUTKAI, E. ,,Coloane cu umplutură în tehnologia chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
9. BRATU, A. E. ,,Operaţii şi utilaje în industria chimică", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
10. TREYBAL, R. E., Ind. Eng. Chem., 61, nr. 7, 1969, p. 36.

Intrat în redacţie: 17.II.1987

FILIP BUCUR
NICOLAE SDRULA
CONSTANTIN MEDVEDIC

Model matematic şi program de calcul pentru evaporatoare peliculare cu agitare

C.Z.: 681.5.015: 66.048.54

Dezvoltarea proceselor de sinteză din ultimii ani a impus perfecţionarea aparaturii utilizate pentru obţinerea unor produse de mare puritate. Dintre acestea, evaporatorul în film realizat pe cale mecanică (evaporator pelicular cu agitare) a cîştigat tot mai mult teren. Totuşi, dimensionarea tehnologică a acestor tipuri de aparate ridică încă destule probleme, deşi există o experienţă de funcţionare apreciabilă. Lucrarea prezintă un model de calcul al principalelor dimensiuni tehnologice pentru un astfel de aparat, bazat pe proprietăţile fizice ale amestecului supus evaporării. Conform modelului adaptat, s-a întocmit o schemă logică şi un program de calcul, implementat şi verificat pe un minicalculator.

The recent development of the synthesis processes triggered the impovement of the equipment used to the obtaining of high purity products. In this respect, the mechanical film evaporator (agitated film evaporator) is most widely spread. Nevertheless, the technological dimensioning of this type of equipment still raises problems, although a considerable experience exists in this field. This paper presents a calculation model of the main technological dimensions for this type of device based on physical properties of the evaporating mixture. According to the adapted model, a logical scheme and a calculation programme were drawn up. The programme was tested on a minicomputer.

Развитие процессов синтеза за последние годы потребовало усовершенствование применяемой для получения материалов высокой чистоты аппаратуры. Среди них, пленочный испаритель, реализованный механическим путем приобретает все большее значение. Однако технологический расчет этого типа аппаратов ставит еще ряд проблем, хотя имеется значительный опыт по эксплуатации. В настоящей работе излагается модель расчета главных технологических размеров такого аппарата, основанная на физических свойствах подвергаемой разделению смеси. Согласно принятой модели были составлены логическая схема и которые внедрялись и проверялись на миникалькуляторе.

Aparatele cu peliculă subţire (film) realizată pe cale mecanică (cu rotor) sînt utilizate în special ca evaporatoare dar şi pentru procese de fracţionare, concentrare, uscare, spargere de emulsii, sinteză etc.

Avantajul acestui tip de aparat, în comparaţie cu evaporatoarele clasice, constă în timpul de şedere scurt ca şi o „reţinere" de lichid foarte mică, deziderate ce asigură pentru un mare număr de substanţe lipsa sau reducerea degradării termice a acestora. Timpul de reţinere cît mai scurt se asigură prin pulverizarea lichidului în strat subţire peste suprafaţa de încălzire şi vaporizare la starea dorită, printr-o singură trecere prin evaporator. Reţinerea mică de lichid este asigurată de grosimea stratului de lichid care trece prin evaporator şi care este de 1 pînă la 2 mm.

Pînă la apariţia evaporatoarelor peliculare cu agitare, aceste deziderate au fost aplicate la distilarea moleculară (la presiuni de $10^{-3} \div 10^{-4}$ mmHg) şi, ulterior, la realizarea evaporatoarelor în film (ascendent sau descendent).

Spre deosebire de evaporarea cu circulaţie obişnuită, la *evaporarea în film* concentraţia maximă şi temperatura cea mai înaltă sînt atinse la sfîrşit, la ieşirea din aparat [1]. Un alt avantaj al evaporării în film îl constituie lungimea redusă a drumului de difuziune a componentului cu punct de fierbere scăzut din masă, la suprafaţa lichidului (grosimea stratului de lichid este de numai 1—2 mm, în timp ce într-un blaz de distilare, poate fi de 1 m şi mai mult).

Aceste tipuri de evaporatoare în film au dezavantajul că, la viscozităţi mari, filmele de lichid sînt neregulate. Ca urmare, pot apărea porţiuni de suprafaţă de încălzire ce sînt acoperite cu prea puţin lichid — astfel că acolo apare o supraîncălzire prin evaporare prea puternică—după cum pot apărea zone cu prea mult lichid ce duc la supraîncălzire locală, dar evaporare insuficientă.

Ing. FILIP BUCUR, ing. NICOLAE SDRULA şi ing. CONSTANTIN MEDVEDIC, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

În asemenea cazuri, timpul de şedere a unor porţiuni de produs poate fi suficient de mare ca să ducă la degradarea parţială a produsului, chiar dacă, de exemplu, timpul mediu de şedere a produsului este în limite acceptabile [2].

Evaporatorul în film cu agitare, brevetat de Müller în 1947 şi 1950, a însemnat un mare pas înainte. Noul principiu, ce înlătură dezavantajele menţionate îl constituie realizarea filmului subţire de lichid cu ajutorul unei agitări mecanice.

Principial, aparatul constă dintr-o ţeavă, înconjurată de o manta de încălzire, avînd în interior un rotor cu palete, aflate la o distanţă de 1 ÷ 2 mm de perete. Lichidul este alimentat pe la partea superioară şi împrăştiat sub formă de film subţire pe peretele interior. Prin căderea în jos a filmului, în contact cu suprafaţa de încălzire, se asigură evaporarea fracţiunilor uşoare. Procesul poate fi astfel condus încît să se obţină un produs de concentraţia dorită la partea inferioară a aparatului. Vaporii ce părăsesc aparatul pe la partea superioară trec printr-un separator de picături (fig. 1).

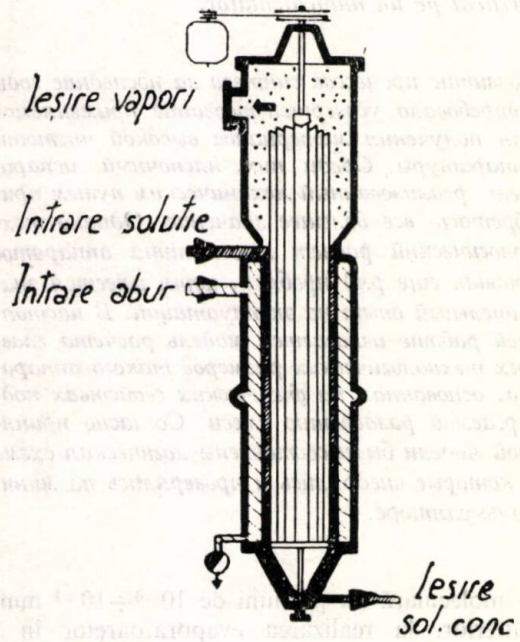


Fig. 1. Schema de principiu a evaporatorului pelicular cu agitare.

După apariţia principiului agitării mecanice, s-a dezvoltat o serie de tipuri constructive, ce realizează limitarea mecanică a grosimii filmului. În prezent, există mai multe tipuri de evaporatoare în film cu agitare, diferind prin modul de introducere şi/sau scoatere a produsului, realizarea filmului şi prin tipul de rotor.

Dintre aparatele mai cunoscute, se pot cita tipurile MFG, Centri-Therm, Hickman, Bromley, la care filmul se realizează pe rotor, precum şi tipurile Luwa, Sambay, Smith, Sako (Kontro), Najder, Pfaudler, unde filmul se realizează pe pereţi, cu ajutorul rotorului.

De la apariţia acestor evaporatoare, care sînt din ce în ce mai mult utilizate în procese tehnologice diverse, s-au publicat studii teoretice privind fenomenele fizice ce au loc în aparat, încercîndu-se caracterizarea matematică a procesului.

Pe baza relaţiilor matematice publicate de diverşi autori pentru calculul transferului termic, al debitului de lichid transferat şi al timpului de reţinere în aparat, s-a întocmit un model matematic pentru dimensionarea tehnologică a evaporatorului pelicular cu agitare tip Luwa cu rotor cu lame fixe.

În continuare, se prezintă relaţiile matematice utilizate, schema logică şi etapele de lucru pentru implementarea modelului pe calculator.

Relaţii de calcul şi tabele utilizate

Calculul iniţial al suprafeţei de căldură necesare

Asimilînd evaporatorul prezentat cu un schimbător de căldură obişnuit, se calculează suprafaţa de transfer de căldură cu relaţia:

$$S = \frac{Q_T}{K \cdot \Delta t_T},\ \text{m}^2,\ \text{în care:} \tag{1}$$

$$Q_T = Q\ \text{încălzire} + Q\ \text{evaporare} = Q_i + Q_e$$

sau

$$Q_T = G^F \left[C_p(t^D - t^F) + L_v \left(1 - \frac{x^F}{x^W} \right) \right] \tag{2}$$

şi

$$\Delta t_T = \frac{Q_i}{Q_T} \cdot \Delta t_m + \frac{Q_e}{Q_T} \cdot \Delta t_2 \tag{3}$$

unde

$$\Delta t_2 = t_c - t^D$$

K = coeficientul total de transfer termic — ales din experienţă

Alegerea dimensiunilor geometrice ale evaporatorului

Pe baza suprafeţei calculate anterior, se aleg dimensiunile şi caracteristicile pentru un evaporator, utilizînd tabelul 1.

Calculul coeficientului general de transfer de căldură

Se calculează cu relaţia [3]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{\alpha_i} + \frac{\delta_p}{\lambda_p} + R_{m_i} + R_{m_e}} \frac{K\ \text{cal}}{m^2 h^\circ \text{C}} \tag{4}$$

în care α_c [3] este:

$$\alpha_c = C \cdot \sqrt[4]{\frac{r_c \cdot \gamma_c^2 \cdot \lambda_c^3 \cdot 3\,600}{\eta_c \cdot H \cdot (t_c - t_p)}} \tag{5}$$

iar α_L se calculează cu relaţia [4]:

$$\alpha_L = 6{,}69 \cdot \sqrt[3]{\frac{\lambda_L^3 \cdot \gamma_L^2 \cdot d_r^2 \cdot n^2 \cdot \sin \varnothing}{G^F \eta_L}} \tag{6}$$

Calculul lungimii critice de evaporare

Se calculează cu relaţia [5]:

$$L_c = \frac{1}{X} \left(1 - \frac{x^F}{x^W} \right),\ \text{m}, \tag{7}$$

în care:

$$X = \frac{\pi \cdot d_r \cdot K \cdot \Delta t_T}{L_v \cdot G^F},\ \text{m}^{-1}, \tag{8}$$

Tabelul 1

DIMENSIUNI ORIENTATIVE PENTRU EVAPORATOARE PELICULARE CU AGITARE.

Caracteristici	Valori								
S, m²	2	3	4	5,5	8	12	16	18	24
D, m	0,3	0,43	0,43	0,6	0,6	0,85	0,85	1,0	1,0
H, m	2,2	2,3	3,1	3,0	4,5	4,7	6,3	6,0	8,0
d_r, m	0,296÷0,298	0,426÷0,428	0,426÷0,428	0,596÷0,598	0,596÷0,598	0,846÷0,848	0,846÷0,848	0,996÷0,998	0,996÷0,998
n, $\frac{\text{rot}}{\text{min.}}$	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000	300÷3 000
a, nr.	4	4	4	4	4	6	6	6	6
∅, grd.	90	90	90	90	90	90	90	90	90
b, m	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002	0,001÷0,002
b_0, m	0,01÷0,045	0,01÷0,045	0,01÷0,045	0,01+0,045	0,01÷0,045	0,015÷0,075	0,015÷0,075	0,015÷0,075	0,015÷0,075

Pentru ca evaporatorul ales să fie satisfăcător, este necesar ca lungimea părții cilindrice încălzite a acestuia H_c să satisfacă relația:

$$H_c \geqslant L_e \tag{9}$$

Calculul timpului de ședere în aparat

Se utilizează relația [6]:

$$\tau = 38\left(\frac{D^2 \cdot b_0^2 \cdot n^2}{g \cdot G_V^F}\right)^{0,85}, \text{ s} \tag{10}$$

Calculul vitezei medii de trecere prin evaporator

Se calculează cu relația:

$$w = \frac{H}{\tau}, \text{ m/s} \tag{11}$$

Calculul volumului de lichid care trece prin evaporator

Se folosește relația [5]:

$$G_{vp} = G_{vf} + a \cdot V_v, \text{ m}^3/\text{h}, \tag{12}$$

unde:

$$G_{vf} = \frac{3600 \cdot \pi \cdot D \cdot \gamma_L \cdot b^3}{3\eta_L}\left(1 - \frac{5b}{4D}\right) \tag{13}$$

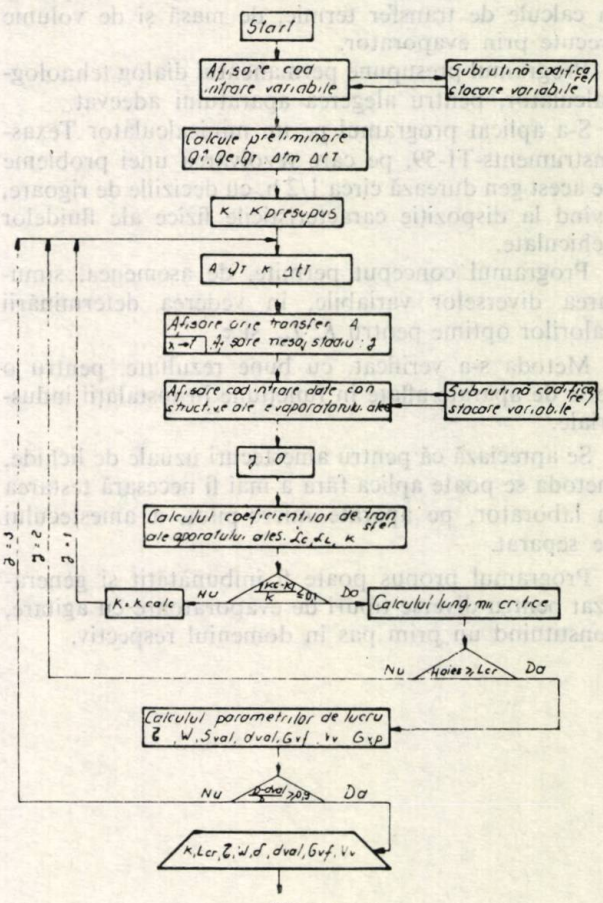
și:

$$V_v = 3600 \cdot K_1 \cdot \frac{\gamma_L}{\eta_L} \cdot S^2, \tag{14}$$

în care:

$$S = 3{,}8 \cdot a^{-0,5}\left(\frac{G_v^F \cdot \eta_L}{\gamma_L}\right)^{0,5} \tag{15}$$

Schema logică a programului se prezintă în figura 2.



Etape de lucru

— Introducerea datelor de către tehnolog, conform codificării, privind *alimentarea* (debit, concentrație component greu, temperatură, capacitate calorică,

densitate, conductivitate termică, viscozitate), *distilatul* (căldură de vaporizare, temperatură), *reziduul* (concentrație component greu), *agentul termic* (temperatură de condensare, căldură latentă de condensare, greutate specifică, conductivitate termică, viscozitate condens), *peretele de transfer* (grosime, conductivitate), *depunerea de murdărie* (rezistență termică interioară și exterioară);

— calculul suprafeței inițiale de transfer termic, de către calculator;

— alegerea datelor geometrice pentru evaporatorul cu suprafața calculată (din tabelul 1);

— calculul exact al coeficientului general de transfer termic, al lungimii critice de evaporare și al altor parametri funcționali (timp de ședere în aparat, viteză medie de trecere, grosime film etc.) de către calculator;

— pentru cazul neîndeplinirii uneia din condiții (conform schemei logice, fig. 2) trebuie reintroduse noi dimensiuni geometrice pentru evaporator și se reia calculul;

— afișarea rezultatelor.

Concluzii

Metoda de calcul prezentată permite o dimensionare rapidă a acestui tip de aparate, pe baza proprietăților fizice ale amestecului supus evaporării, apelînd la calcule de transfer termic, de masă și de volume trecute prin evaporator.

Programul presupune permanentul dialog tehnolog-calculator, pentru alegerea aparatului adecvat.

S-a aplicat programul pe un minicalculator Texas-Instruments-TI-59, pe care rezolvarea unei probleme de acest gen durează circa 1/2 h, cu deciziile de rigoare, avînd la dispoziție caracteristicile fizice ale fluidelor vehiculate.

Programul conceput permite, de asemenea, simularea diverselor variabile, în vederea determinării valorilor optime pentru K, L_c, și τ.

Metoda s-a verificat, cu bune rezultate, pentru o serie de aparate aflate în funcțiune în instalații industriale.

Se apreciază că pentru amestecuri uzuale de lichide, metoda se poate aplica fără a mai fi necesară testarea în laborator, pe aparate micro-pilot, a amestecului de separat.

Programul propus poate fi îmbunătățit și generalizat pentru diverse tipuri de evaporatoare cu agitare, constituind un prim pas în domeniul respectiv.

Notații

G^F — debit gravimetric de alimentare, kg/h
C_p — căldura specifică a alimentării, kcal/kg°C
t^D — temperatura distilatului, °C
t^F — temperatura de alimentare, °C
L_v — căldura latentă de evaporare la alimentare, kcal/kg
x^F — concentrația componentului greu la alimentare, % gr.
x^W — concentrația componentului greu la baza evaporatorului, % gr.
t_C — temperatura de condensare a aburului, °C
α_c — coeficientul de transfer termic pe partea aburului, kcal/m²h°C
C — constantă = 0,943
r_C — căldura latentă de vaporizare a apei, kcal/kg
γ_c — greutatea specifică a condensului, kgf/m³
λ_c — conductivitatea termică a condensului, kcal/mh°C
η_c — viscozitatea condensului, kg·s/m²
H — înălțimea peretelui evaporatorului, m
t_p — temperatura peretelui de transfer, °C
α_L — coeficientul de transfer termic pe partea lichidului evaporat, kcal/m²h°C
λ_L — conductivitatea termică a lichidului, kcal/mh °C
γ_L — greutatea specifică a lichidului, kgf/m³
η_L — viscozitatea lichidului, kgf s/m²
d_r — diametrul rotorului (la palete), m
n — turația rotorului, rot./h.
$\varnothing$ — unghiul dintre palete și rotor, grd.
δ_p — grosimea peretului de transfer, m
λ_p — conductivitatea termică a peretelui, kcal/mh°C
R_{m_i} — rezistența termică a murdăriei interioare, m²h °C/kcal
R_{m_e} — rezistența termică a murdăriei exterioare, m²h °C/kcal
K — coeficientul total de transfer termic, kcal/m²h °C
D — diametrul interior al evaporatorului, m
b_0 — lățimea inelului de control al timpului de staționare, m
G_v^F — debitul de alimentare volumetric, m³/h
G_{vf} — debitul de material ce se scurge sub formă de film, m³/h
b — interspațiul dintre paletele rotorului și perete, m
a — numărul de palete ale rotorului
V_v — debitul de lichid antrenat de o paletă, m³/h
K_1 — constantă = 0,0703
s — secțiunea transversală a valului de lichid din fața paletei rotorului, m²
g — accelerația gravitației, m/s²
d_{val} — diametrul valului, m
δ — grosimea medie a filmului, m
Δt_m — diferența de temperatură medie logaritmică, °C

Bibliografie

1. SKOCZYLAS, A., B.C.E., 12, nr. 8, 1967, p. 1 235.
2. HAUSCHILD, W., Dechema Monograf., 25, 1955, p. 79.
3. SUCIU, G. „Procese calorice și mecanice de separare". Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1962.
4. KUBASIEWICZ, A. „Evaporatoare-construcție și funcționare". Ed. Tehnică, București, 1980.
5. GRESZ, I., Mag. Kem. Lapja, 24, nr. 9, 1969, p. 449.
6. WIDMER, F. și GIEGER, A., Chem. and Process Eng. 10, nr. 63, 1970, p. 63.

Intrat în redacție: 22.II.1987

DUMITRU CEAUŞESCU
MARINA ELIU-CEAUŞESCU

Calculul grafic al erorii de titrare

C.Z.: 543.2

În lucrare se arată că o diagramă propusă de Ringbom pentru calculul erorii de titrare, în complexometrie poate fi generalizată la toate tipurile de titrare: acizi, baze, săruri, precipitare simetrică şi asimetrică, complexometrie, oxido-reducere simetrică şi asimetrică.

The paper shows that a diagram proposed by Ringbom for the calculation of the titration error in chelatometry may be generalized to all titration types: acids, bases, salts, symmetrical and asymmetrical precipitation, chelatometry, symmetrical and asymmetrical reduction-oxidation.

В работе показывается, что предложенная Рингбомом диаграмма для расчета ошибки титрования в комплексометрии может быть распространена на все виды титрования: кислоты, основания, соли, имметрическое и асимметрическое осаждение, комплексометрия, симметрическое и асимметрическое окисление-восстановление.

Diagrama propusă de Ringbom pentru calculul erorii de titrare în complexometrie [1] poate fi generalizată la toate tipurile de titrare: acizi, baze, săruri, precipitare simetrică şi asimetrică, complexometrie, oxido-reducere simetrică şi asimetrică. În principiu diagrama se referă la un echilibru de tipul:

$$AB \rightleftarrows A + B;\ K = \frac{[A]\,[B]}{[AB]} = \frac{10^{\lg A}\cdot 10^{\lg B}}{10^{\lg AB}} =$$

$$= \frac{10^{-pA}\cdot 10^{-pB}}{10^{-pAB}} = 10^{-pK}$$

La echivalenţă, $[A] = [B]$ şi, deci, $pA = pB$, iar la echivalenţă şi în vecinătatea acesteia se poate lua $[AB] \approx C_{AB}$ — concentraţia substanţei AB calculată pentru punctul de echivalenţă.

În consecinţă, la echivalenţă:

$$10^{-p(KC_{AB})} = 10^{-pA_{ech}}\cdot 10^{-pB_{ech}},$$

de unde

$$pA_{ech} + pB_{ech} \mp p(KC_{AB}),$$

iar în vecinătatea punctului de echivalenţă, de o parte şi de alta a acestuia, datorită faptului că $p(KC_{AB}) = \text{const}$, rezultă:

$$(pA_{ech} \pm \Delta pA) + (pB_{ech} \mp \Delta pB) = p(KC_{AB}),$$

în care

$$|\Delta pA| = |\Delta pB|$$

Referindu-ne la o singură diferenţă, se poate scrie:

$$10^{-pA_{ech}+\Delta pA}\cdot 10^{-pB_{ech}-\Delta pB} = 10^{-p(KC_{AB})}$$

Titrînd, de pildă, B cu A, formula erorii absolute $\varepsilon = [A] - [B]$ urmează a se scrie:

$$\varepsilon = 10^{-pA_{ech}+\Delta pA} - 10^{-pB_{ech}-\Delta pB}$$

care, întrucît $pA_{ech} = pB_{ech}$ şi $|\Delta pA| = |\Delta pB|$, devine:

$$\varepsilon = 10^{-pB_{ech}+\Delta pB} - 10^{-\Delta pB_{ech}-\Delta pB} =$$

$$= 10^{-pB_{ech}}(10^{\Delta pB} - 10^{-\Delta pB})$$

Această expresie stă la baza construirii diagramei Ringbom. Expresia erorii relative procentuale, scriind $[B]_{ech}$ în loc de $10^{-pB_{ech}}$ este (în notaţiile folosite):

$$\varepsilon\% = \frac{[B]_{ech}(10^{\Delta pB} - 10^{-\Delta pB})}{C_{AB}}\,100$$

Scara absciselor se gradează în unităţi — $-\lg\frac{[B]_{ech}}{C_{AB}}$ (scară mai convenabilă decît după Ringbom).

În ceea ce priveşte folosirea diagramei (figura 1), la început se calculează $-\lg\frac{[B]_{ech}}{C_{AB}}$, după care se obţine fie $\varepsilon\%$ pentru ΔpB dat (ordonata intersecţiei dintre paralela la axa ordonatelor dusă prin abscisa — $-\lg\frac{[B]_{ech}}{C_{AB}}$ şi oblica ΔpB), fie ΔpB pentru $\varepsilon\%$ dat (ΔpB ce corespunde intersecţiei dintre paralela la axa ordonatelor dusă prin abscisa $-\lg\frac{[B]_{ech}}{C_{AB}}$ şi paralela la axa absciselor dusă prin ordonata $\varepsilon\%$).

Prof. dr. DUMITRU CEAUŞESCU, Universitatea din Timişoara.
Ing. MARINA ELIU-CEAUŞESCU, Liceul „Lenau" — Timişoara.

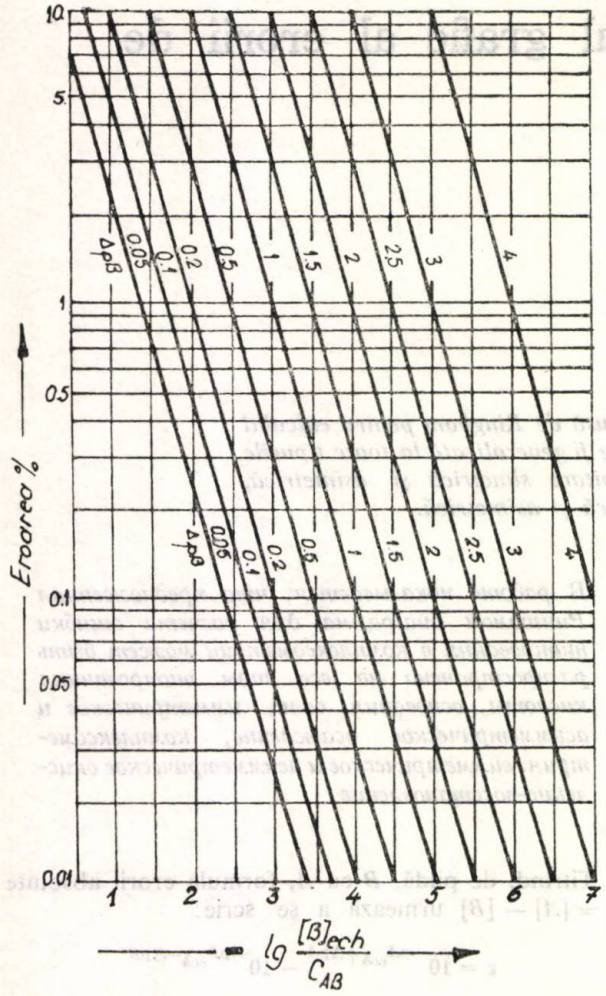


Fig. 1

Expresiile de calcul şi deducerea lor succintă pentru titrările de acizi, baze şi săruri, precipitare simetrică şi complexometrice sînt date în tabelul 1.

În cazul titrărilor de precipitare asimetrică, de pildă titrarea cationului B cu anionul A, se obţine:

$$mB + nA \rightleftarrows B_mA_n;\ K_s = [A]^n\,[B]^m$$

$$\text{sau } 10^{-pK_s} = 10^{-npA}\cdot 10^{-mpB}$$

ceea ce înseamnă:

$$10^{-pK_s} = 10^{npA \pm n\Delta pA}\cdot 10^{mpB \mp m\Delta pB}$$

unde:

$$|\,n\Delta pA\,| = |\,m\Delta pB\,|$$

în „tot spaţiul" (nu numai în apropierea punctului de echivalenţă).

La echivalenţă:

$$[A]^n\,[B]^m = (nS)^n\,(mS)^m = K_s,$$

de unde:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}} \quad \text{şi} \quad [A]_{ech} = nS;\ \ [B]_{ech} = mS$$

în care S este solubilitatea molară. După cum se vede: $[A]_{ech} \neq [B]_{ech}$.

Pentru a putea formula eroarea corespunzător diagramei, întrucît interesează variaţiile în jurul mărimii $[B]_{ech}$, este necesar ca în expresia:

$$10^{-pK_s} = 10^{-npA_{ech}\,+\,n\Delta pA}\cdot 10^{-mpB_{ech}-m\Delta pB}$$

în loc de $10^{-npA_{ech}}$ să se ia $10^{-mpB_{ech}}$ şi, totodată, să se înlocuiască în exponent $n\Delta pA$ cu $m\Delta pB$, cu care este egal. Eroarea va fi:

$$\varepsilon = 10^{-mpB_{ech}\,+\,m\Delta pB} - 10^{-mpB_{ech}\,-\,m\Delta pB} =$$

$$= 10^{-mpB_{ech}}\left(10^{-m\Delta pB} - 10^{-m\Delta pB}\right)$$

Luînd $m = 1$, deoarece diagrama este construită pentru $[B]_{ech}$, se obţine tocmai relaţia ce stă la baza construirii diagramei.

Expresiile erorii relative procentuale pentru B şi pentru A sînt:

$$\varepsilon\% = \frac{[B]_{ech}}{C_B}\left(10^{\Delta pB} - 10^{-\Delta pB}\right)100$$

$$\varepsilon\% = \frac{[A]_{ech}}{C_A}\left(10^{\Delta pA} - 10^{-\Delta pA}\right)100$$

Reacţia avînd loc între cantităţi echivalente, la echivalenţă $n[B] = m[A]$, sau, introducînd fracţiile molare $nC_Bx_B = mC_Ax_A$, care, deoarece $nC_B = mC_A$, devine $x_B = x_A$, respectiv $x_{B_{ech}} = x_{A_{ech}}$.

Factorii $\frac{[B]_{ech}}{C_B}$ şi $\frac{[A]_{ech}}{C_A}$ sînt „fracţii molare", ceea ce înseamnă că $\frac{[B]_{ech}}{C_B} = \frac{[A]_{ech}}{C_A}$.

Titrarea fiind asimetrică, cînd eroarea este $-\varepsilon\%$, ea se referă la B, şi ΔpB care îi corespunde urmează a se scădea din pB_{ech} pentru a se obţine pB. Cînd eroarea este $+\varepsilon\%$, ea se referă la A, şi ΔpA care îi corespunde se introduce în $|\,m\Delta pB\,| = |\,n\Delta pA\,|$, pentru a se obţine ΔpB, care urmează a se adăuga la pB_{ech} pentru a rezulta pB. În mod corespunzător, cînd se dă o valoare ΔpB negativă, $\varepsilon\%$ este negativ, iar cînd se dă o valoare ΔpB pozitivă, se calculează ce ΔpA îi corespunde, şi pentru aceasta se caută eroarea aferentă, care este pozitivă.

În cazul titrărilor redox, de pildă al reducătorului Red cu oxidantul Ox^*, respectiv:

$$nRed + n^*Ox^* \rightleftarrows nOx + n^*Red^*$$

$$K = \frac{[Ox]^n\,[Red^*]^{n^*}}{[Red]^n\,[Ox^*]^{n^*}} = 10^{\frac{nn^*(E^{0*} - E^0)}{0{,}059}}$$

K rezultă din potenţialele sistemelor redox angajate în titrare, formulate la echilibru (cînd $E^* = E$). Iată potenţialul unuia din cele două sisteme — celălalt este analog:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n^*}\lg\frac{[Ox]}{[Red]},$$

de unde:

$$\frac{[Ox]}{[Red]} = 10^{\frac{n^*(E - E^0)}{0{,}059}}$$

Tabelul 1

TITRĂRI ACIDO-BAZICE (ACIZI, BAZE, SĂRURI), DE PRECIPITARE SIMETRICĂ, COMPLEXOMETRICE

Simbolizare reactanți: HCl (acizi tari), NaOH (baze tari), HA, H_2A (acizi slabi), M (cationi de metale), A (anioni), Y (complexon III, sau alt complexon). Constante de echilibru: K_w (produsul ionic al apei), K_a (constante de aciditate), K_s (produse de solubilitate), K_{MY} (constante de stabilitate, condiționale $K_{M'Y'}$). Concentrații la echivalență: C_{HCl} (acizi tari), C_a (acizi slabi, C_A (anioni), C_M (cationi).

TITRĂRI ACIDO-BAZICE

Nr. crt.	Titrarea	Echilibrul la echivalență	$[B]_{ech}$
1	HCl cu NaOH → NaCl	$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$; $K_w = [H^+]\,[OH^-]$, unde $[H^+] = [OH^-]$; $K_w = [H^+]^2$	$[H^+]_{ech} = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$
2	HCl în prezență de HA cu NaOH → NaCl în prezența HA	$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$; $K_a = \dfrac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}$, unde $[H^+] = [A^-]$ și se ia $[HA] \approx C_a$ $\quad K_a = \dfrac{[H^+]^2}{C_a}$	$[H^+]_{ech} = \sqrt{K_a C_a}$
3	HA cu NaOH → NaA	$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$; $K_h = \dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$, unde $[HA] = [OH^-]$ și luăm $[A^-] \approx C_a$; $\dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{[OH^-]^2}{C_a}$	$[OH^-]_{ech} = \sqrt{\dfrac{K_w}{K_a} C_a}$
4	HA_I în prezența HA_{II} cu NaOH → NaA_I în prezența HA_{II}	$A_I^- + H_2O \rightleftharpoons HA_1 + OH^-$; $OH^- + HA_{II} \rightleftharpoons A_{II}^- + H_2O$ $\Big\}$ $\dfrac{K_w}{K_{a1}} = \dfrac{[HA_I]\,([OH^-] + [A_{II}^-])}{[A_I^-]}$, unde $[HA_I] = ([OH^-] + [A_{II}^-])$	
		și se ia $[A^-] \approx C_{a1}$; $[HA_{II}] \approx C_{a2}$; $[H^+] = \dfrac{K_w}{[OH^-]}$; $[A_{II}^-] = \dfrac{K_{a2} C_{a2}}{[H^+]} = \dfrac{K_{a2} C_{a2}\,[OH^-]}{K_w}$	$[OH^-]_{ech}\,\alpha_{OH} = \sqrt{\dfrac{K_w C_{a1}}{K_{a1}} \alpha_{OH}} =$
		$[OH^-] + [A_{II}^-] = [OH^-]\left(1 + \dfrac{K_{a2} C_{a2}}{K_w}\right) \approx [OH^-] \dfrac{K_{a2} C_{a2}}{K_w} = [OH^-]\,\alpha_{OH}$, unde $\alpha_{OH} = \dfrac{K_{a2} C_{a2}}{K_w}$	$= \sqrt{\dfrac{C_{a1} C_{a2} K_{a2}}{K_{a1}}}$
		$\dfrac{[HA_I]\,[OH^-]\,\alpha_{OH}}{C_{a1}} = \left(\dfrac{K_w}{K_{a1}}\right)' = \dfrac{K_w}{K_{a1}} \alpha_{OH}$, unde $[HA_1] = [OH^-]\,\alpha_{OH}$; $\dfrac{K_w}{K_{a1}} \alpha_{OH} = \dfrac{[OH^-]^2\,\alpha^2_{OH}}{C_{a1}}$	
5	H_2A cu NaOH → până la NaHA	Situație identică cu amestecul a doi acizi, ca mai sus, însă de concentrații egale: $C_{a1} = C_{a2} = C_a$	$[OH^-]_{ech}\,\alpha_{OH} = \sqrt{\dfrac{C_a^2 K_{a_2}^2}{K_{a1}}}$

● În cazul titrării bazelor (bazele tari și bazele slabe molecule neutre), cu acizi tari, problema este identică formal în toate cele cinci situații analoage cu situațiile arătate la acizi, cu deosebirea că în loc de H^+ se ia OH^-, în loc de K_a se ia K_b (constante de bazicitate), în loc de C_a și C_{HCl} se iau, corespunzător C_b și C_{NaOH} (concentrații la echivalență ale bazelor).

● În cazul titrării sărurilor (baze anionice, sau acizi cationici), cu acizi tari, sau respectiv baze tari, se ia în considerare ce acid slab sau ce bază slabă se formează cantitativ în punctul de echivalență și se utilizează, pentru acizi, relația de calcul corespunzătoare din tabel, iar pentru baze, relația echivalentă conform aliniatului anterior.

Nr. crt.	Titrarea	Echilibrul la echivalenţă	$[B]_{ech}$
6	A cu $M \rightarrow MA$ Reactanţi de aceeaşi valenţă	$MA_{solid} \rightleftarrows M + A$; $K_s = [M]\,[A]$ unde $[M] = [A]$; $K_s = [M]^2$ În exemplul 2 a se vedea titrarea unui anion în prezenţa altui anion care precipită cu reactivul de titrare	$[M]_{ech} = \sqrt{K_s}$
7*)	M în prezenţa ligandului L (notat M') cu Y în prezenţa ionilor de H^+ (notat Y') $\rightarrow MY$	$M' + Y' \rightleftarrows MY$; $K_{M'Y'} = \dfrac{K_{MY}}{\alpha_{M_{(L)}}\ \alpha_{Y_{(H)}}} = \dfrac{[MY]}{[M']\,[Y']} =$ $= \dfrac{[MY]}{[M]\,\alpha_{M_{(L)}}\ [Y]\,\alpha_{Y_{(H)}}}$ unde $[M]\,\alpha_{M_{(L)}} = [Y]\,\alpha_{Y_{(H)}}$ se ia $[MY] \approx C_M$; $K_{M'Y'} = \dfrac{C_M}{[M]^2\,\alpha^2_{M_{(L)}}}$	$[M]_{ech}\,\alpha_{M_{(L)}} =$ $= \sqrt{\dfrac{C_M}{K_{M'Y'}}}$
8*)	M_I în prezenţa ligandului L (M_I') şi a cationului M_{II} în prezenţa ligandului A (M_{II}'), cu Y care leagă mai puternic M_{II} decît H^+ (notat Y''; $\alpha\, Y_{(H)} < \alpha\, Y_{(M_{II})}$)	$M_I' + Y'' \rightleftarrows M_I\, Y$; $K_{M_I'Y''} = \dfrac{K_{M_IY}}{\alpha_{M_{I(L)}}\ \alpha_{Y_{(M_{II})}}} =$ $= \dfrac{M_I\, Y}{[M_I]\,\alpha_{M_{I(L)}}\ [Y]\,\alpha_{Y_{(M_{II})}}}$ unde $[M_I]\,\alpha_{M_{I(L)}} =$ $= [Y]\,\alpha_{Y_{(M_{II})}}$ se ia $[M_I\, Y] \approx C_{M_I}$ rezultă $K_{M_I'Y''} = \dfrac{C_{M_I}}{[M_I]^2\,\alpha_{M_I(L)}}$ pentru a calcula $K_{M_I'Y''}$ este nevoie de $\alpha_{Y_{(M_{II})}}$ care se obţine din $[Y]\,\alpha_{Y_{(M_{II})}} = [Y] + [M_{II}Y] = [Y]\,(1 + C_{M_{II}}\,K_{M_{II}'Y}) \approx$ $= [Y]\,(C_{M_{II}}\,K_{M_{II}'Y})$; de unde $\alpha_{Y_{(M_{II})}} = C_{M_{II}}\,K_{M_{II}'Y}$, în care s-a luat $[M_{II}]\,\alpha_{M_{II(A)}} = C_{M_{II}}$	$[M_I]_{ech}\,\alpha M_{I(L)} =$ $= \sqrt{\dfrac{C_{M_I}}{K_{M_I'Y''}}}$

* După [1].

Introducînd fracţiile molare, K devine:

$$\left(\frac{x_{Ox}}{x_{Red}}\right)^n \left(\frac{x_{Red^*}}{x_{Ox^*}}\right)^{n^*} = K$$

La echivalenţă, $x_{Red} = x_{Ox^*}$ (v. precipitarea asimetrică), iar la echivalenţă şi în vecinătatea ei, $x_{Red^*} \approx 1$ şi $x_{Ox} \approx 1$. Rezultă că se poate scrie:

$$\left(\frac{1}{x_{Red_{ech}}}\right)^n \left(\frac{1}{x_{Ox^*_{ech}}}\right)^{n^*} = \left(\frac{1}{10^{\lg x_{Red_{ech}}}}\right)^n \left(\frac{1}{10^{\lg x_{Ox^*_{ech}}}}\right)^{n^*} =$$

$$= 10^{npx_{Red_{ech}} \pm n\Delta px_{Red}} \cdot 10^{n^* px_{Ox^*_{ech}} \mp n^* \Delta px_{Ox^*}} = 10^{-pK}$$

în care:

$$|n\Delta px_{Red}| = |n^*\,\Delta px_{Ox^*}|\,.$$

Se poate, deci, utiliza diagrama. Expresiile erorii procentuale sînt:

$$\varepsilon\% = \frac{1}{x_{Red_{ech}}} \left(10^{\Delta px_{Red}} - 10^{-\Delta px_{Red}}\right) 100$$

$$\varepsilon\% = \frac{1}{x_{Ox^*_{ech}}} \left(10^{\Delta px_{Ox^*}} - 10^{-\Delta px_{Ox^*}}\right) 100$$

Pentru E_{ech} avînd (v. expresia potenţialului privind sistemul Ox/Red):

$$px_{Ox^*_{ech}} = \frac{-n(E_{ech} - E^{0*})}{0{,}059}\,;\ px_{Red_{ech}} = \frac{n^*(E_{ech} - E^0)}{0{,}059}$$

întrucît $px_{Ox^*_{ech}} = px_{Red_{ech}}$ rezultă că:

$$E_{ech} = \frac{n^*E^0 + nE^{0*}}{n + n^*}$$

În cazul valorilor E din vecinătatea punctului de echivalenţă se poate scrie:

$$px_{Ox^*} = px_{Ox^*_{ech}} \pm \Delta px_{Ox^*} = \frac{-n(E - E^{0*})}{0{,}059}$$

$$px_{Red} = px_{Red_{ech}} \pm \Delta px_{Red} = \frac{n(E - E^0)}{0{,}059}$$

Problemele ce se pot pune sînt: fie calcularea lui E pentru o valoare $\varepsilon\%$ dată, fie, invers, calcularea lui $\varepsilon\%$ pentru o valoare E dată. Drept „intermediar" se folosesc ultimele două relaţii ce conţin Δpx_{Ox^*}, respectiv Δpx_{Red}. În rest, raţionamentul este acelaşi ca în cazul precipitării asimetrice (exemplele 5 şi 6).

La titrarea în amestec, de exemplu a doi reducători Red_1 și Red_2, cu oxidantul Ox, potențialul primului punct de echivalență este situat între E_1^0 și E_2^0, astfel încît să se poată scrie relația:

$$E_{ech_1} = E_1^0 + \frac{\Delta}{n_1} = E_2^0 - \frac{\Delta}{n_2},$$

de unde

$$\Delta = \frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{n_1 + n_2}$$

Odată calculat Δ, E_{ech_1} se obține ușor. În primul punct de echivalență: $x_{Red_1} = x_{Ox_2}$ și $x_{Ox_1} \approx x_{Red_2} \approx 1$.

În cazul titrărilor inverse față de cazurile discutate, relațiile de calcul se adaptează corespunzător (exemplele 5 și 6).

Exemple de calcul

1. Se dă o soluție conținînd, în amestec, acid clorhidric, acid acetic ($K_{a_1} = 10^{-4,71}$) și acid boric ($K_{a_2} = 10^{-9,24}$), fiecare în concentrația de 10^{-1} M. Se titrează cu o soluție de NaOH 10^{-1} M. Se cere să se calculeze $\pm \Delta p$H în jurul punctului de echivalență, pentru $\varepsilon\% = \pm 1$, și să se aleagă indicatorii cei mai potriviți. Totodată, se cere să se calculeze eroarea întîmplătoare de indicator privind incertitudinea ded eterminare a pH-ului cu indicatori, ΔpH = $= \pm 0,4$ (2), în general neglijată în literatura noastră de specialitate.

Concentrațiile în punctele de echivalență succesive sînt:

I, $C_{HCl_1} = 0,5 \cdot 10^{-1} = 10^{-1,3}$ M;

$C_{a_1} = 0,33 \cdot 10^{-1} = 10^{-1,48}$ M;

III, $C_{a_2} = 0,25 \cdot 10^{-1} = 10^{-1,6}$ M. Avem:

I. $[B]_{ech} = [H^+]_{ech} = \sqrt{K_{a_1} C_{a_1}} = \sqrt{10^{-4,76} \cdot 10^{-1,3}} = 10^{-3,03}$

— La intersecția dintre abscisa $-\lg \frac{[B]_{ech}}{C_{HCl}} =$

$$= -\lg \frac{10^{-3,03}}{10^{-1,3}} = 1,76$$

și ordonata $\varepsilon\% = 1\%$ se găsește diferența ΔpH = $= \pm 0,125$.

— Diferenței ΔpH = $\pm 0,4$ îi corespunde $\varepsilon\% =$ $= \pm 3,5$.

Se remarcă: oprind titrarea la $[H^+]_{ech} = \sqrt{K_{a_1} C_{a_1}}$, acidul clorhidric a fost titrat incomplet. La titrarea completă, exactă, ar trebui să fie $[H^+]_{ech} =$ $= \sqrt{K_w} = 10^{-7}$. Diferenței ΔpH = 7 − 3,03 = 3,97 îi corespunde pentru $\frac{[H^+]_{ech}}{C_{HCl}} = \frac{10^{-7}}{10^{-1,3}} = 10^{-5,7}$ o eroare de −1,75%.

II. $[B]_{ech} = [OH]_{ech} \alpha_{OH} = \sqrt{\frac{K_{a_2} C_{a_1} C_{a_2}}{K_{a_1}}} =$

$$= \sqrt{\frac{10^{-9,24} \cdot 10^{-1,48} \cdot 10^{-1,48}}{10^{-4,76}}} = 10^{-3,72}$$

— Abscisei $-\lg \frac{[B]_{ech}}{C_{a_1}} = -\lg \frac{10^{-3,72}}{10^{-1,48}} = 2,24$ îi corespunde ΔpOH = ΔpH = $\pm 0,4$, care este chiar incertitudinea determinării pH-ului.

III. $[B]_{ech} = [OH^-]_{ech} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a_2} C_{a_2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-9,24} \cdot 10^{-1,6}}} =$

$$= 10^{-3,16} \text{ M}$$

— Abscisei $-\lg \frac{[B]_{ech}}{C_{a_2}} = -\lg \frac{10^{-3,16}}{10^{-1,6}} = 1,56$ și $\varepsilon\% = 1$ îi corespunde ΔpOH = $\pm 0,08$.

— Diferenței ΔpH = $\pm 0,4$ îi corespunde o eroare de $\pm 6\%$.

Cel mai potrivit ar fi un amestec de indicatori adecvat.

În primul punct de echivalență se produce o eroare sistematică inevitabilă (care se poate compensa prin calcul). În ultimul punct de echivalență se poate mări tăria ionică (adaos de NaCl la saturație).

2. O soluție de 0,1 M ioni de Cl^- se titrează cu o soluție de 0,1 M ioni de Ag^+, în prezența a 2 ml și a 1 ml soluție de Na_2CrO_4 7% (1 ml are $\approx$ 0,5 mmoli). Se cere să se calculeze ce eroare se face în cele două cazuri, conducîndu-se titrarea pînă în momentul cînd apare Ag_2CrO_4 roșu-brun. Volumul final al soluției este de 100 ml. Se dau K_{s_1} (AgCl) = 10^{-10}; $K_{s_2}(Ag_2CrO_4) = 10^{-11,7}$.

Rezultă:

2 ml Na_2CrO_4 reprezintă 1 mmol/100 ml, sau 10 mmoli/l = 10^{-2} M; 1 ml reprezintă 0,5 mmoli/100 ml = $5 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,3}$ M.

C_{Cl} la echivalență este $5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1,3}$ M.

$$[Ag]_{ech} = \sqrt{K_{s_1}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M}$$

Pentru 2 ml cromat:

$$[Ag]^2_{final} = \frac{K_{s_2}}{C_{Na_2CrO_4}} = \frac{10^{-11,7}}{10^{-2}}, \text{ de unde:}$$

$$[Ag]_{final} = 10^{-4,85} \text{ M}$$

Pentru 1 ml cromat:

$$[Ag]^2_{final} = \frac{10^{-11,7}}{10^{-2,3}}, \text{ de unde } [Ag]_{final} = 10^{-4,7} \text{ M}$$

$$\frac{[B]_{ech}}{C} = \frac{[Ag]_{ech}}{C_{Cl}} = \frac{10^{-5}}{10^{-1,3}} = 10^{-3,7};$$

ΔpAg = − 0,15 pentru 2 ml

și −0,3 pentru 1 ml cromat.

Pentru abscisa $-\lg \frac{[B]_{ech}}{C} = 3,7$ și ΔpAg = − 0,15, se găsește $\varepsilon = +0,015\%$, iar cînd ΔpAg = −0,3, se găsește $\varepsilon = +0,025\%$.

3. O soluție de ioni de Zn^{2+} de concentrație la echivalență 10^{-3} M, mediul fiind tamponat cu amestec $NH_3 - NH_4Cl$ avînd pH = 9,5 și $[NH_3] = 0,1$ M, se titrează cu o soluție de complexon III. Se cere să se

calculeze: a) eroarea pentru $\Delta p\mathrm{Zn} = \pm 2$ și, de asemenea, b) eroarea ce se face utilizînd ca indicator negrul de eriocrom T, al cărui viraj se prinde cu o incertitudine de ± 1 unități $p\mathrm{Zn}$. Se dau $K_{ZnY} = 16{,}5$, $\lg\alpha_{Y(H)} = 0{,}8$, $\lg\alpha_{Zn(NH_3)} = 5$, $p\mathrm{Zn}$ de viraj al indicatorului la $p\mathrm{H} = 9{,}5 : 11{,}5$.

a) $[\mathrm{Zn}]_{ech}\,\alpha_{Zn(NH_3)} = [\mathrm{Zn}_{total}]_{ech} = [\mathrm{Zn}']_{ech} =$

$$= \sqrt{\frac{10^{-3}}{10^{16,5}\cdot 10^{0,8}\cdot 10^{5}}} = 10^{-6,85}$$

$$\text{Abscisei} - \lg\frac{[B]_{ech}}{C} = -\lg\frac{10^{-6,85}}{10^{-3}} = 3{,}85 \text{ și}$$

$\Delta p\mathrm{Zn}' = 2$ îi corespunde $\varepsilon = \pm 1{,}2\%$.

b) $p\mathrm{Zn}_{viraj}$ trebuie transformat în $p\mathrm{Zn}'_{viraj}$, care este egal cu $p\mathrm{Zn}_{viraj} - \lg\alpha_{Zn(NH_3)} = 11{,}5 - 5 = 6{,}5$.

Luînd $p\mathrm{Zn}'_{final} = 6{,}5 + 1 = 7{,}5$, căruia îi corespunde $\Delta p\mathrm{Zn}' = 7{,}5 - 6{,}85 = 0{,}65$, eroarea este de $+0{,}06\%$. Luînd $p\mathrm{Zn}'_{final} = 6{,}5 - 1 = 5{,}5$, căruia îi corespunde $\Delta p\mathrm{Zn}' = 5{,}5 - 6{,}85 = 1{,}35$, eroarea este de $-0{,}3\%$. Eroarea va fi mai mică dacă titrarea se conduce pînă la schimbarea completă a culorii în albastru.

4. O soluție de $3\cdot 10^{-1} = 10^{-0,52}$ M ioni de Pb^{2+} se titrează cu o soluție de $2\cdot 10^{-1} = 10^{-0,7}$ M ioni de PO_4^{3-}. Se cere să se calculeze saltul de titrare $\pm\Delta p\mathrm{Pb}$ ce corespunde erorii de $\pm 0{,}1\%$. Se mai cere să se calculeze ce eroare se face dacă se oprește titrarea la $p\mathrm{Pb} = 3$, dar dacă se oprește la $p\mathrm{Pb} = 9$? Se dă $K_s(Pb_3(PO_4)_2 = 10^{-29,96}$:

a) $K_s = (3S)^3(2S)^2$; $S = \sqrt[2+3]{\frac{K_s}{2^2\cdot 3^3}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-29,96}}{10^{0,6}\cdot 10^{1,43}}} = 10^{-7}$

$$[\mathrm{Pb}]_{ech} = 3S = 3\cdot 10^{-7} = 10^{-6,52};$$

$$\frac{[\mathrm{Pb}]_{ech}}{C_{\mathrm{Pb}}} = \frac{10^{-6,52}}{10^{-0,82}} = 10^{-5,7}$$

$$[PO_4]_{ech} = 2S = 2\cdot 10^{-7} = 10^{-6,7};$$

$$\frac{[PO_4]_{ech}}{C_{PO_4}} = \frac{10^{-6,7}}{10^{-1}} = 10^{-5,7}$$

La echivalență $C_{\mathrm{Pb}} = 1{,}5\cdot 10^{-1} = 10^{-0,82}$ M; $C_{PO_4} = 1\cdot 10^{-1}$ M.

$$\text{Abscisei} - \lg\frac{[\mathrm{Pb}]_{ech}}{C_{\mathrm{Pb}}} = 5{,}7 \text{ și erorii } \varepsilon = 0{,}1\% \text{ îi}$$

corespunde $\Delta p\mathrm{Pb} = 2{,}7$, ceea ce înseamnă $p\mathrm{Pb} = p\mathrm{Pb}_{ech} - \Delta p\mathrm{Pb} = 6{,}52 - 2{,}7 = 3{,}82$.

$$\text{Abscisei} - \lg\frac{[PO_4]_{ech}}{C_{PO_4}} = 5{,}7 \text{ și erorii } \varepsilon = +0{,}1\% \text{ îi}$$

corespunde $\Delta p\mathrm{PO}_4 = 2{,}7$. Din $|m\Delta pB| = |n\Delta pA|$, respectiv $3\cdot\Delta p\mathrm{Pb} = 2\cdot 2{,}7$, rezultă $\Delta p\mathrm{Pb} = 1{,}8$, ceea ce înseamnă $p\mathrm{Pb} = p\mathrm{Pb}_{ech} + \Delta p\mathrm{Pb} = 6{,}52 + 1{,}8 = 8{,}32$; $-\Delta p\mathrm{Pb} = 6{,}52 - 3{,}82 = 2{,}70$; $+\Delta p\mathrm{Pb} = 8{,}32 - 6{,}52 = 1{,}80$.

b) Oprind titrarea la $p\mathrm{Pb} = 3$, se obține $\Delta p\mathrm{Pb} = 6{,}52 - 3 = 3{,}52$ și ε este $-0{,}6\%$. Oprind titrarea la $p\mathrm{Pb} = 9$, rezultă $\Delta p\mathrm{Pb} = 9 - 6{,}52 = 2{,}48$, ceea ce înseamnă $3\cdot 2{,}48 = 2\Delta p\mathrm{PO}_4$, respectiv $\Delta p\mathrm{PO}_4 = -3{,}72$, căreia, abscisa fiind 5,7, îi corespunde o eroare de $+1\%$.

5. O soluție de 0,1 M Fe^{3+} se titrează cu o soluție de 0,1 M Sn^{2+} folosind ca indicator albastrul de metilen ($E_{viraj} = 0{,}53$ V.) Se cere să se calculeze: a) eroarea de titrare, precum și b) saltul $\pm\Delta E$ la echivalență pentru o eroare de $\pm 0{,}1\%$. Se dau E^{0*} (Fe^{3+}/Fe^{2+}) $= 0{,}77$ V, $E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}15$ V.

a) $$E_{ech} = \frac{n^*E^0 + nE^{0*}}{n + n^*} = \frac{2\cdot 0{,}15 + 1\cdot 0{,}77}{3} = 0{,}357 \text{ V}$$

$$-\lg\frac{[B]_{ech}}{C_{Ox^*}} = px_{Ox^*_{ech}} = \frac{-n(E_{ech} - E^{0*})}{0{,}059} =$$

$$= \frac{-(0{,}357 - 0{,}77)}{0{,}059} = 7$$

Indicatorul virează înaintea echivalenței.

$$px_{Ox^*} = \frac{n(E - E^{0*})}{0{,}059} = \frac{-(0{,}53 - 0{,}77)}{0{,}059} = 4{,}07;$$

$$\Delta px_{O^*} = px_{Ox^*_{ech}} - px_{Ox^*} = 7 - 4{,}07 \approx 2{,}9.$$

Abscisei $px_{Ox^*_{ech}} = 7$ și $\Delta px_{Ox^*} = 2{,}9$, îi corespunde o eroare de $-0{,}01\%$.

b) Abscisei 7 și $\varepsilon = 0{,}1\%$ îi corespunde $\Delta px = 4$.

Pentru $\varepsilon = -0{,}1\%$ și $\Delta px_{Ox^*} = 4$, luînd $px_{Ox^*} = px_{Ox^*_{ech}} - \Delta px_{Ox^*} = \frac{-n(E - E^0)}{0{,}059}$, adică $7 - 4 = 3 = \frac{-(E - 0{,}77)}{0{,}059}$, rezultă $E = 0{,}594$ V.

Pentru $\varepsilon = +0{,}1\%$ și $\Delta px_{Red} = 4$, luînd $|n\Delta px_{Red}| = |n^*\Delta px_{Ox^*}|$ adică $1\cdot 4 = 2\cdot\Delta px_{Ox^*}$, rezultă $\Delta px_{Ox^*} = 2$. Luînd $px_{Ox^*} = px_{Ox^*_{ech}} + \Delta px_{Ox^*} = 7 + 2 = 9 = \frac{-(E - 0{,}77)}{0{,}059}$, se obține $E = 0{,}238$ V.

Saltul $\mp\Delta E$: de la 0,594 — prin 0,357 — la 0,238 V.

6. O soluție de ioni de Fe^{3+} și ioni de Sn^{4+} se titrează cu o soluție de Ti^{3+}. Se cere: a) să se calculeze potențialele în cele două puncte de echivalență și b) să se delimiteze în primul punct de echivalență $\pm\Delta E$ ($\varepsilon = \mp 1\%$), iar în al doilea punct de echivalență $\pm\Delta E$ ($\varepsilon = \mp 10\%$). Se dau E_1^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) $= 0{,}77$ V; E_2^0 (Sn^{4+}/Sn^{2+}) $= 0{,}15$ V; E^0 (Ti^{4+}/Ti^{3+}) $= 0{,}040$ V.

a) Titrîndu-se doi oxidanți cu un reducător, în primul punct de echivalență:

$$x_{Ox_1} = x_{Red_2}$$

$$E_{ech_1} = E_1^0 - \frac{\Delta}{n_1} = {}^{0}_{2} + \frac{\Delta}{n_2},$$

de unde $\Delta = \frac{n_1n_2(E_1^0 - E_2^0)}{n_1 + n_2} = \frac{1\cdot 2\,(0{,}77 - 0{,}15)}{1 + 2} = 0{,}413$

$$E_{ech_1} = E_1^0 - \frac{\Delta}{n_1} = 0{,}77 - \frac{0{,}413}{1} = 0{,}357 \text{ V}$$

În al doilea punct de echivalență:

$$x_{Ox_2} = x_{Red};$$

$$E_{ech_2} = \frac{nE^0 + n_2E_2^0}{n + n_2} = \frac{0{,}04 + 2\cdot 0{,}15}{1 + 2} = 0{,}113 \text{ V}$$

$b_1)$ *Echiv*·1 : $px_{Ox_1ech} = \frac{-n_1(E_{ech} - E_1^0)}{0{,}059} =$

$$= \frac{-(0{,}357 - 0{,}77)}{0{,}059} = 7$$

Abscisei 7 şi $\varepsilon = 1\%$ îi corespunde $\Delta px = 5$.

– Pentru $\varepsilon = -1\%$ şi $\Delta px_{Ox_1} = 5$, luînd $px_{Ox_1} = px_{Ox_1ech} - \Delta px_{Ox_1} = \frac{-n(E - E^0)}{0{,}059}$, adică $7 - 5 = 2 = \frac{-(E - 0{,}77)}{0{,}059}$, se obţine: $E = 0{,}655$ V.

– Pentru $\varepsilon = +1\%$ şi $\Delta px_{Red_2} = 5$, luînd $|n_1 \Delta px_{Red_2}| = |n_2 \Delta px_{Ox_1}|$ adică $1 \cdot 5 = 2 \cdot \Delta px_{Ox_1}$ se obţine $\Delta px_{Ox_1} = 2{,}5$. Luînd $px_{Ox_1} = px_{Ox_1ech} + \Delta px_{Ox_1} = 7 + 2{,}5 = 9{,}5 = \frac{-(E - 0{,}77)}{0{,}059}$ se obţine $E = 0{,}208$ V.

Saltul ΔE: de la 0,655 – prin 0,357 – la 0,208 V.

$b_2)$ Echiv. 2: $px_{Ox_2ech} = \frac{-n_2(E_{ech} - E_1^0)}{0{,}059} =$

$$= \frac{-2(0{,}113 - 0{,}15)}{0{,}059} = 1{,}25$$

Abscisei 1,25 şi $\varepsilon = 10\%$ îi corespunde $\Delta px = 0{,}35$.

– Pentru $\varepsilon = -10\%$ şi $\Delta px_{Ox_2} = 0{,}35$, luînd $px_{Ox_2} = 1{,}25 - 0{,}35 = \frac{-2(E - 0{,}15)}{0{,}059}$ se obţine $E = 0{,}1234$ V.

– Pentru $\varepsilon = +10\%$ şi $\Delta px_{Red} = 0{,}35$, luînd $0{,}35 = 2 \cdot \Delta px_{Ox_2}$, se obţine $\Delta px_{Ox_2} = 0{,}175$. Luînd $px_{Ox_2} = 1{,}25 + 0{,}175 = \frac{-2(E - 0{,}15)}{0{,}059}$ se obţine $E = 0{,}108$ V.

Saltul ΔE : de la 0,1234 – prin 0,113 – la 0,108 V.

Calculul prin metodele uzuale duce în cazul tuturor exemplelor la aceleaşi rezultate.

Bibliografie

1. RINGDOM, A. ,,Complexation Reactions'', în I. M. Kolthoff şi P.J. Elving (ed.) ,,Treatise on Analytical Chemistry'', I, part. I, Interscience, New, York, 1959, p. 585.
2. SEEL, F. ,,Grundlagen der analytischen Chemie'', Ed. II, Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1960, p. 260.

Intrat în redacţie: 31.III.1987

recenzii

*** Density Matrices and Density Functionals. **Matrici de densitate şi funcţionale de densitate.** Lucrările Simpozionului dedicat lui A. J. Coleman, editate de R. Erdahl şi V. H. Smith, Jr. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokyo, 1987, 722 pag.

Lucrarea cuprinde comunicările prezentate la un Simpozion organizat în 1986 la Universitatea Queen's din Kingston (Canada) în onoarea matematicianului Albert John Coleman (născut în 1918). A. J. Coleman a fost atras încă de timpuriu de problemele fizicii şi chimiei cuantice şi lucrările sale au jucat un rol important în dezvoltarea acestor discipline. Contribuţia sa cea mai notabilă în acest domeniu este elaborarea teoriei matricilor de densitate (la începutul anilor '60), pe care ulterior a extins-o la teoria matricilor de densitate reduse şi a funcţionalelor de densitate. Aceste lucrări s-au dovedit extrem de utile pentru rezolvarea unor probleme actuale ale chimiei cuantice, printre altele, şi ele au fost preluate ,,din mers'' de specialişti de frunte din acest domeniu ca Per-Olov Löwdin, R. McWeeny, W. Kohn şi alţii. Majoritatea celor peste 30 de lucrări publicate de Coleman după 1961 sînt dedicate acestor teorii, iar numărul lucrărilor unor fizicieni şi chimişti teoreticieni care sînt bazate pe contribuţiile lui Coleman, publicate de atunci, se ridică la cîteva sute şi au dus la clarificarea unor probleme fundamentale în chimia cuantică şi fizica corpului solid (de exemplu calculul reprezentărilor ireductibile şi al caracterelor grupului simetric, metoda funcţionale de densitatea electronică în tratarea problemei cuantice a N corpuri sau pentru estimarea energiilor de legătură, problema energiei de corelaţie în chimie, natura legăturii chimice şi a orbitalelor moleculare ,,naturale'', clarificarea unor probleme ale supraconductibilităţii etc.).

La acest simpozion, care s-a bucurat de o participare prestigioasă, s-au prezentat aproape 40 de lucrări, toate contingente cu lucrările acestui mare matematician ,,îmblînzit'' (cum l-a caracterizat P.-O. Löwdin) şi de mare importanţă pentru dezvoltarea viitoare a metodelor de cercetare a structurii moleculare şi a proprietăţilor corpului solid. Dintre acestea, se pot menţiona lucrări asupra condiţiilor de reprezentabilitate pentru un sistem de N particule, asupra entropiei matricilor de densitate, problemelor actuale în teoria funcţionalelor de densitate şi unor calcule concrete bazate pe aceasta (de exemplu, pentru energii de legătură moleculare, energii ale orbitalelor, energii de corelaţie electronică), problemelor densităţii de sarcină sau de spin, sau deducerii din teoria generală a funcţionalei de densitate a unor metode semiempirice de orbitale moleculare (ceea ce a oferit un fundament solid metodelor semiempirice, atît de utilizate astăzi în diferite probleme ale chimiei structurale).

Lucrarea se adresează în primul rînd cercetărilor din domeniul chimiei cuantice şi a corpului solid, dar poate fi deopotrivă utilă şi tuturor celor care, lucrînd în cercetarea chimică sau fizică structurală, mai pun încă la îndoială rolul pe care îl poate juca în mijlocul lor un matematician bine format şi dornic să pătrundă în problemele lor şi să le ofere soluţiile care nu pot fi oferite decît de un matematician de profesie.

A. BUTUCELEA

ALECSANDRU PAVEL

Acțiunea distructivă a coroziunii fisurante în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice. I

C.Z.: 620.193: 665.5.051: 661.7

Se expun conceptele generale privind coroziunea fisurantă (CORFIS) și se stabilește ecuația structurală corespunzătoare. Se elaborează și se interpretează ecuația generală a curbei tipice de coroziune fisurantă.

The general concept regarding the (CORFIS) cracking corrosion is presented and the structural corresponding equation is established. The general equation of the typical curve of cracking corrosion is drawn up and interpreted.

Излагается общая концепция о трещинообразующей коррозии и устанавливается соответствующее структурное уравнение. Разрабатывается и интерпретируется общее уравнение типичной кривой трещинообразующей коррозии.

Potrivit preceptelor moderne, coroziunea fisurantă (CF, CORFIS) se datorește acțiunii *concomitente* a mediilor tehnologice sau ambiante *corosive* și a tensiunilor corespunzătoare unor solicitări *mecanice* cu preponderența efectelor de întindere (tracțiune), ea întîlnindu-se la aproape toate metalele și aliajele — mai ales dacă acestea prezintă susceptibilitatea de implicare — supuse la solicitări mecanice (în mod deosebit alternant variabile) în prezența unor medii de lucru agresive. CORFIS se manifestă atît intercristalin cît și transcristalin și la toate metalele și aliajele este favorizată de aceleași medii corosive (tabelele 1 și 2). Întotdeauna, ea este însoțită de o prealabilă deformare plastică și de formarea fisurilor mecanice (fracturi → fracturări) în metal, ca rezultat al acțiunii simultane chimice sau electrochimice (mediul corosiv) și mecanice (tensiuni remanente → reziduale sau corespunzătoare solicitărilor date de acțiunea forțelor exterioare), ultima numindu-se *fisurare corosivă*. Fisurarea care rezultă din acțiunea combinată a coroziunii electrochimice și a tensiunilor mecanice reziduale se numește *fisurare sezonieră*, termenul fiind folosit, de obicei, pentru fisurarea corosivă a alamelor. Diminuarea sensibilă a tenacității unui metal sau aliaj, sub acțiunea combinată corespunzător de îndelungată a unor eforturi unitare reziduale sau/și a unor solicitări mecanice (forțe exterioare) și a unui mediu corosiv, se numește *fragilizare corosivă* [2, 3, 23, 34, 40, 42, 48, 64, 77, 84, 86, 101, 102, 109, 110, 144, 147, 149, 151, 160, 177, 178 etc.].

În majoritatea cazurilor practice, CORFIS prezintă particularitatea formării, pe lîngă fisura principală adîncă, a unei adevărate rețele de fisuri mici și de microfisuri, ceea ce complică considerabil eliminarea (remedierea) defectelor similare detectate [102].

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești, Facultatea de Utilaje și Tehnologii Petroliere.

O tentativă de blocare prin sudare directă a unei fisuri străpunse datorite coroziunii se soldează, inevitabil, cu deschiderea microfisurilor din preajmă și, astfel, implică un eșec. Prin urmare, remedierea cu succes a componentelor de utilaje tehnologice afectate de CORFIS, prin procedee de sudare, se poate asigura numai după delimitarea certă a conturului zonei atacate și îndepărtarea completă a metalului afectat (metal defect) [15, 102, 108].

Fisurarea corosivă în circumstanțe de CORFIS este extrem de primejdioasă pentru componentele instalațiilor tehnologice petrochimice, termoenergetice, nuclearoenergetice, petroliere, gaziere etc., deoarece ea se materializează intempestiv, brutal (brittle fracture) și casant (fragil), fără modificări premergătoare privind structura și caracteristicile fizico-mecanice ale metalului, generînd *distrugeri spontane* (de la sine [86]) de elemente, structuri și sisteme tehnice. De altfel, dr. R. R Fessler de la Battelle Memorial Institut, definește CF ca fiind ruperea/fracturarea metalului pus în operă, implicînd mai multe fisuri secundare, prin acțiunea combinată a eforturilor de *întindere* și a mediului (tehnologic) înconjurător [34, 43]. Fisurile, care se amorsează la suprafața tehnologică a componentelor de utilaje, se propagă repede prin metal și, adeseori, se constată ca atare numai după ce ele devin străpunse. Cum mediile de lucru, în majoritatea lor, sînt inflamabile, explozive, toxice, letale etc., evident, apariția fisurilor respective impune necesitatea opririi imediate, eventual forțate și, deci, neplanificate, a procesului tehnologic dat, în vederea fie a materializării acțiunilor corespunzătoare de mentenantă corectivă, fie a înlocuirii componentelor, utilajelor etc. compromise. În practică, se cunosc numeroase cazuri cînd fisurarea corosivă a unor aparate tehnologice a generat consecințe și mai grave [2, 76, 86, 102, 108 ș.a.].

Pentru cele mai multe dintre numeroasele tipuri identificate de fisurare corosivă a metalelor, în pre-

Tabelul 1

FISURAREA COROSIVĂ A METALELOR ÎN DIFERITE MEDII (DUPĂ JOHNSON [70] ŞI LOGAN [86])

Tipul de aliaj	Mediul (agentul) corosiv	Autorul sau sursa
1	2	3
Aliajele de aluminiu		
Al–Zn	aer	Cohn (1913)
Al–Mg	soluţii de NaCl + H_2O_2, NaCl, aer	Dix (1940)
Al–Mg, Al–Cu–Mg şi Al–Mg–Zn	apă de mare	Althoff (1938)
Al–Zn–Cu	soluţii de NaCl, NaCl + H_2O_2	Dix (1940)
Al–Zn–Mg–Mn, Al–Zn–Mg–Cu–Mn	apă de mare	Bungardt şi Schaitberger (1943)
Al–Cu–Mg–Mn	soluţie de NaCl + H_2O_2	Mears (1944)
Al–Cu	soluţie de NaCl + H_2O_2, NaCl, NaCl + $NaHCO_3$, KCl, $MgCl_2$	Colner şi Francis (1958)
Al–Mg	soluţii de $CaCl_2$, NH_4Cl, $CoCl_2$	Farmery şi Evans (1955–56)
Aliajele de magneziu		
Mg–Al	soluţii de HNO_3, NaOH, HF	Timonova (1957)
Mg–Al	apă distilată	Perryman (1951)
Mg–Al–Zn–Mn	soluţie de NaCl + H_2O_2	Mears (1944)
Mg–Al–Zn–Mn	atmosferă de litoral marin, soluţie de NaCl + K_2CrO_4	Loose şi Barbian (1944)
Mg–Al–Zn–Mn	aer umed + SO_2 + CO_2	Timonova (1957)
Mg	soluţie de KHF_2	Perryman (1951)
Aliajele de cupru		
Cu–Zn, Cu–Zn–Sn şi Cu–Zn–Pb	vapori şi soluţii de NH_3	Morris (1930)
Cu–Sn–P	NH_4OH (concentrat)	Moore (1921)
Cu–Zn	amine	Rosenthal şi Jamieson (1944)
Cu–Zn–Ni şi Cu–Sn	vapori şi soluţii de NH_3	Bassett (ASTM)
Cu–Zn–P şi Cu–As	aer	Arnott (1921), Pinkerton şi Tait (1926)
Cu–P, Cu–As, Cu–Sb, Cu–Ni, Cu–Al, Cu–Si, Cu–Zn, Cu–Si–Mn	atmosferă umedă de NH_3	Thompson (1949)
Cu–Si–Mn	abur	Burghoff şi Mitchell (1939)
Cu–Zn–Sn–Mn	apă	Merica şi Woodward (1919)
Cu–Au	soluţii de NH_4OH, $FeCl_3$, HNO_3	Graf şi Budke (1955)
Cu–Zn şi Cu–Zn–Mn	SO_2 umed, soluţii de $Cu(NO_2)_2$	Wilson (1944)
Cu–Mn	SO_2 umed, $Cu(NO_2)_2$, H_2SO_4, HCl, soluţii de HNO_3	Wilson (1944)
Cu–Zn, cu mici adaosuri de Al, As, Be, B, Cd, Co, Au, Pb, Mn, Ni, Pd, Ag, Sr, Tm, Sn, Sb, Ba, Bi, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, P, Si, Te, Ti, Zr, Li, Nb, Mo, K, Se, Na, S, Ta	atmosferă umedă de NH_3	Wilson (1944)
Cu–Ni–Si	atmosferă umedă de NH_3	Wilson (1944)
Cu–Al–Fe	abur	Klement (1959)
Cu–Be	atmosferă umedă de NH_3	Nichols şi Rostoker (1963)
Aliajele feroase		
Oţeluri cu conţinut redus de carbon	NaOH + Na_2SiO_3	[126]
	$Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3 şi soluţii de $NaNO_3$	[73]
	HCN + $SnCl_2$ + $AsCl_2$ + $CHCl_3$	[113]
	soluţie de Na_3PO_4	[126]
	soluţie de NaOH pur	[30]
	NH_3 + CO_2 + H_2S + HCN	[101]
	soluţii de NaOH, KOH; soluţie de MEA + H_2S + CO_2 + $Fe(AlO_2)_3$ + Al_2O_3 + + soluţie de CaO	[101]

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Oţeluri cu conţinut redus de carbon	$HNO_3 + H_2SO_4$	[65]
	$MgCl_2$ + soluţie de NaF	[144]
	NH_3 lichid, fără apă	[29]
	mediu de H_2S	[101, 163, 180]
	soluţie de $FeCl_3$	[140]
Fe—Cr—C (Oţeluri Cr)	NH_4Cl, $MgCl_2$, $(NH_4)H_2PO_4$, soluţii de NaH_2PO_4	[144]
	H_2SO_4 + soluţie de NaCl	Ajoghin (1957)
	NaCl + soluţie de H_2O_2, apă de mare	Mears (1944)
	soluţii de H_2S	Bowers (1952), Fraser şi Tresseder (1952)
Fe—Ni—C (Oţeluri Ni)	HCl + H_2SO_4, abur	Romanov (1960)
	soluţii de H_2S	Bowers (1952), Fraser şi Tresseder (1952)
Fe—Cr—Ni—C (Oţeluri Cr/Ni)	NaCl + soluţie de H_2O_2, apă de mare	Mears (1944)
	H_2SO_4 + soluţie de $CuSO_4$	Hoyt şi Scheil (1939)
	$MgCl_2$, $CoCl_2$, NaCl, soluţii de $BaCl_2$	Scheil (1943)
	CH_3CH_2Cl + apă	Hodge şi Miller (1940)
	LiCl, $ZnCl_2$, NaCl, soluţii de NH_4Cl	Franks (1944)
	soluţii de $(NH_4)_2CO_3$	Mackay (1944)
	NaCl, NaF, NaBr, NaI, NaH_2PO_4, Na_3PO_4, Na_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2SO_3, $NaClO_3$, soluţii de $NaC_2H_3O_2$	Phelps şi Mears (1962)
	abur + cloruri	Davis (1950)
	soluţii de H_2S	Bowers (1952), Fraser şi Tresseder (1952)
	soluţii de NaCl + NH_4NO_2, soluţie de NaCl + $NaNO_2$	Logan şi Sherman (1956)
	acizi politionici	Samans (1964), Heller şi Prescott (1965)
Aliajele din nichel		
Ni	soluţii de NaOH, KOH; topitură de NaOH	Fraser (1944)
Ni—Cr—Fe	NaOH + soluţie sulfuroasă, abur	Fraser (1944)
Ni—Cu	topitură de NaOH, soluţie de H_2SiF_6, acid cromic, ulei sulfonat, abur	Logan şi Sherman (1956)
Ni—Cu—Al, Ni—Cu, Ni—Al, Ni—Cr—Fe, Ni—Cr—Fe—Ti	vapori de HF	Copson şi Cheng (1956)
Aliajele de titan		
Aliaje de Ti	NaCl în stare solidă, la 290°C	Boyd şi Fink (1964)
	Electroliţi, în condiţii normale	Brown (1966)
Ti—6Al—4V	N_2O_4, în stare lichidă	[86]
Alte metale şi aliaje		
Zr	soluţii de $FeCl_3$	Dunham şi Kato (1961)
Pb	soluţii de $Pb(OAc)_2$ + HNO_3	Cohen şi Helderman (1914)
	aer	Archbutt (1921)
Au—Cu—Ag	soluţii de $FeCl_2$	Roberts-Austen (1886)
Cu—Au	HNO_3 + HCl, HNO_3, $FeCl_3$, soluţii de NH_4OH	Craf (1956)
Ag—Au	HNO_3 + HCl, HNO_3, soluţii de $FeCl_3$	Craf (1956)
Ag—Pt	soluţii de $FeCl_3$	Schneider şi Esch (1943)

Obs. 1. Relativ recent, a fost general recunoscută importanţa rolului oxigenului în CF a metalelor. 2. Conform ipotezei lui Evans [42, 1941], fisurile corosive în oţelurile cu conţinut redus de carbon se formează sub acţiunea agenţilor agresivi ce formează cu fierul complecşi solubili. Se va reţine, însă, că, deocamdată, încă nu s-a explicat complet de ce anumite combinaţii chimice, care acţionează reciproc şi considerabil mai energic cu oţelurile respective, nu cauzează distrugeri similare [86].

zent, se cunosc factorii generali care contribuie la accelerarea procesului distructiv CORFIS. Bunăoară, CF se intensifică la creşterea nivelului tensiunilor mecanice de întindere (tracţiune) în metal, de asemenea în condiţiile existenţei în peretele metalic a deformaţiilor plastice, a defectelor de structură metalografică şi a defectelor sau imperfecţiunilor de suprafaţă cu funcţie de concentrator etc. Ca atare, din punctul de vedere al riscurilor tehnice pe care le implică CORFIS, cele mai periculoase sînt zonele cu suduri, fapt confirmat întru totul în practica de exploatare [11, 41, 53, 56, 66, 69, 85, 89, 120, 158, 162 etc.].

Lucrarea de faţă nu abordează probleme privind coroziunea fisurantă la conductele *magistrale* pentru hidrocarburi lichide şi gaze (cauzele şi condiţiile CORFIS [43, 97]; CORFIS în medii de H_2S [81, 137, 156], cu CO_2 [137] sau cu soluţii de carbonaţi [58];

Tabelul 2

FISURAREA COROSIVĂ A OȚELURILOR ȘI A ALTOR ALIAJE ÎN DIFERITE MEDII AGRESIVE
(Sinteza autorului)

Tipul de material	Mediul (agentul) corosiv	Sursa
1	2	3
Oțeluri cu conținut redus de carbon	soluție de azotat de amoniu	[45]
Oțeluri	condensuri conținînd H_2S	[171]
Oțeluri Cr martensitice și austenitice, aliaje de Al, de Cu, de Ni, de Ti etc.	diferite medii agresive	[15]
Oțeluri pentru construcții metalice	atmosferă industrială pe platforma unui combinat chimic: gaze agresive (SO_2, SO_3, H_2S, CO, CO_2, NO_2, NH_3, Cl_2 etc.) și particule solide (praf, funingine) de impurități; degajări de gaze (H_2SO_4, HCl, HNO_3, HCN ș.a.) ce devin corosive la umiditatea aerului de 60 . . . 70% și temperaturi de peste +10°C	[142]
Oțeluri de înaltă rezistență, cu rezistența de rupere $\sigma_r \geq 1400$ MPa	diferite medii agresive, în general	[2, 77, 83]
Aur, aliaje de Al, de Cu și de Ti, oțeluri de înaltă rezistență și inoxidabile	diferite medii agresive	[54]
Oțeluri inoxidabile	soluție de 44% $MgCl_2$, la 153°C	[104]
Oțeluri slab aliate	apă	[24]
Oțeluri de construcție	apă de mare	[72]
Oțeluri și aliaje de Al	mediul exterior	[101]
Oțelul sovietic 30HGSA	soluții apoase de H_2S și HCl, la temperatura camerei	[88]
Oțeluri carbon (St. 3; 20) și slab aliate (16GS, 09G2S, 17GS), sovietice	soluții apoase de monoetanolamină (MEA), folosite la purificarea gazelor de H_2S și CO_2	[19, 33]
Oțel slab aliat BH 36, firma Rheinstahl HAG	mediu alcalin	[35]
Oțeluri carbon și slab aliate	medii specifice aparaturii tehnologice petrochimice în construcție sudată	[101, 108, 161]
Oțeluri de mare rezistență mecanică	mediu de HCl	[115]
	mediu de H_2S	[153]
Oțeluri inoxidabile	mediu de HCl	[111]
Oțeluri inoxidabile martensitice, feritice și bifazice (ferito-austenitice)	mediu ambiant agresiv	[155]
Oțeluri inoxidabile îmbătrînite	mediu apos cu 5% NaCl, 0,5% CH_3COOH și H_2S	[50]
Oțeluri austenitice	mediul înconjurător	[146]
	medii tehnologice specifice rafinăriilor	[28]
	medii alcaline	[170]
	medii cu cloruri și soluții clorurate	[172]
	medii corespunzătoare condițiilor de exploatare ale instalațiilor de reformare catalitică (oxiclorurarea catalizatorului)	[6]
Oțeluri austenitice deformate la rece	condiții de laborator	[25]

Tabelul 2 (continuare)

1	2	3
Oţel austenitic manganos (8% Mn, 8% Ni, 4% Cr, 0,6% C)	răcirea turbogeneratoarelor de curent alternativ cu aer sau cu hidrogen	[100]
Oţel austenitic H18N10T, sovietic	nămol sulfuros	[76]
	soluţie de MEA, la circa 300°C; soluţii apoase de combinaţii organice, cu caracter alcalin	[108]
	influenţa tratamentului termic	[116]
Oţeluri pentru ţevi	mediu de H_2S	[80]
Oţeluri slab aliate cu Ni şi suduri ale acestora	soluţie saturată NACE de H_2S	[124]
Inconel 600 şi X750	apă la 300°C şi 350°C	[18, 46]
Suduri	mediu de H_2S	[85]
Suduri austenitice ale oţelului sovietic 15H5M	medii agresive de hidrocarburi care conţin ioni de clor, H_2S, diferite substanţe alcaline etc.	[109, 162, 177]
Suduri	apă de mare, soluţii alcaline	[56]
Oţeluri slab aliate (cu Mn şi Si), de tip StE 355 şi StE 460 (cu limită de curgere de 355 şi 460 N/mm^2)	mediu de amoniac lichid (rezervoare sferice)	[80, 87, 91, 102, 175, 176]
Oţeluri slab aliate Mn/Si	mediu de gaze petroliere lichefiate → GPL (rezervoare sferice), impurificate cu H_2S şi RSH	[102]
Oţeluri slab aliate Cr/Mo (de tip 13CrMo44)	mediu de acid azotic (cazan recuperator în industria azotului)	[112]
Oţeluri	mediu de clor (industria produselor clorosodice)	[112]
Oţel inoxidabil AISI 304	mediu cu ioni de clor (recipient de 25 m^3, după circa zece ani de exploatare), la 160°C	[51]
Oţel ASTM A-212, Grade B	mediu de CO_2 (coloană de adsorbţie a unei instalaţii de amoniac, după nouă ani de exploatare)	[145]
Oţeluri	petrol brut şi gaze cu conţinut ridicat de cloruri şi de hidrogen sulfurat (armături industriale de închidere)	[93]
Oţeluri, suduri	medii schimbătoare de căldură (aparate de schimb de căldură, îmbinări prin mandrinare, îmbinări sudate ale fasciculelor tubulare)	[9, 74]
Oţeluri	medii tehnologice specifice aparatelor chimice şi petrochimice	[56, 101]

coroziune sub oboseală [164]; dependenţa CORFIS de starea suprafeţei [44] şi de impurităţile reziduale în metal [82]; controlul CORFIS şi inhibitorii corespunzători [101]), la conductele şi componentele tubulare *termoenergetice* [84, 131, 168], la conductele *nucleare-energetice* [47, 75], la echipamentul *reactorilor nucleari* [59, 92] etc., ci numai probleme specifice privind CORFIS în condiţiile *conductelor de proces*, *aparatelor tehnologice petrochimice*, *recipientelor* similare, *rezervoarelor* ş.a. [9, 51, 56, 74, 87, 91, 93, 102, 112, 145, 175, 176 etc.]. În principal, se vor avea în vedere circumstanţele acţiunii *simultane* a solicitărilor mecanice sau termomecanice *statice*, preponderent de *întindere* (tracţiune) şi a mediilor corosive, pentru care CORFIS se materializează prin *distrugere brutală*, orientată în direcţia *normală* la cea după care se face solicitarea [2]. Coroziunea în regim de solicitare mecanică *variabilă*, respectiv coroziunea sub oboseală (corrosion fatigue), nu face obiectul lucrării prezente, fiind studiată în alte lucrări de specialitate [1, 7, 13, 16, 23, 36, 39, 79, 96, 117, 123, 133, 147, 152, 166, 167, 179]. Coroziunea fisurantă a oţelurilor, survenită în condiţiile unor vibraţii sau oscilaţii, se studiază în lucrarea [147].

Pentru prima oară, CF a oţelurilor s-a semnalat în secolul trecut, sub forma aşa-numitei *fisurări alcaline* a componentelor cazanelor de abur şi a altor utilaje termoenergetice [3]. Între timp, fisurarea alcalină (CORFIS) a devenit un mare pericol pentru decompozerele din oţeluri cu puţin carbon, în construcţie sudată, cu diametrul de 7...9 m şi înălţimea de circa 30 m, folosite la obţinerea hidroxidului de

aluminiu în industria aluminiului [2]. La structurile din oţeluri, CORFIS a apărut, de asemenea, în condiţiile acţiunii soluţiilor de azotaţi (de calciu, de amoniu, de sodiu) sau de amestecuri ale acestora, în procesele de fabricare a îngrăşămintelor chimice [144]; în circumstanţele de exploatare ce-au implicat hidrogenul sulfurat în fazele lichidă şi gazoasă [32, 143]; în situaţiile exploatării unor elemente de utilaje, executate din oţeluri de înaltă rezistenţă, la intensităţi ridicate ale tensiunilor mecanice de serviciu [42, 76, 86] ş.a.m.d. (tabelele 1 şi 2). Cu toate acestea, pe plan internaţional, discuţiile despre o *unificare terminologică* încă sînt actuale, avîndu-se în vedere denumirile *: stress assisted corrosion, *stress-corrosion cracking* (SCC, scc), sulfide stress cracking, sulfide stress corrosion cracking — în limba engleză; Spannungsinduzierten Korrosion, *Spannungsrisskorrosion* (SRK, SpRK) — în limba germană; korrozionno-mehaniceskoe razruşenie, *korrozionnoe rastreskivanie* (KR), korrozionnoe rastreskivanie pod napriajeniem, korrozia pod napriajeniem, sulfidnoe rastreskivanie, sulfidnoe korrozionnoe rastreskivanie, sulfidnoe korrozionnoe rastreskivanie pod napriajeniem, serovodorodnoe rastreskivanie, hloridnoe korrozionnoe rastreskivanie — în limba rusă; corrosion sous contrainte, *corrosion sous tension* (CST) — în limba franceză; tensio-corrosione (TC) — în limba italiană; fisurare provocată de coroziune, *fisurare corosivă* (FC), coroziune sub sarcină, coroziune fisurată sub sarcină (CFS, cfs), coroziune sub tensiune, coroziune sub tensiune mecanică, coroziune sub presiune, coroziune fisurantă sub tensiune (CFT, cft), *coroziune fisurantă* (CF, CORFIS) — în limba română.

Ecuaţia structurală a coroziunii fisurante

Coroziunea, în general, se defineşte — după E v a n s [42] — ca fiind distrugerea *într-un anumit timp* a metalelor şi a aliajelor metalice în urma unor acţiuni chimice sau/şi electrochimice ale mediilor de lucru (tehnologice) şi înconjurătoare (ambiante) sau datorită — pur şi simplu — unor dizolvări fizice.

Mediile în care se produce coroziunea se numesc *medii corosive* sau *medii agresive*, iar factorii fizici, chimici şi biologici, capabili să modifice aspectul sau caracteristicile unui material, element sau sistem tehnic supus acţiunii lor, se numesc *agenţi de atac*. Intensitatea cu care se manifestă acţiunea mediilor corosive asupra unui material defineşte *agresivitatea* mediilor respective, iar materialul afectat de coroziune se numeşte *material corodat*. Modul de desfăşurare a fenomenului de coroziune constituie *procesul de coroziune*. Porţiunea de suprafaţă a materialului pe care se amorsează procesul de coroziune se numeşte *centru (focar)* de coroziune, iar adîncimea distrugerii corosive a materialelor se numeşte *pătrundere* a coroziunii.

Factorii care influenţează, în general, intensitatea şi distribuţia coroziunii pot fi grupaţi în [102]:

a) factori legaţi de natura şi tipul materialului sau elementului (structură, compoziţie chimică şi fazică, caracteristici fizico-mecanice, tensiuni mecanice iniţiale — remanente, de montare, de pretensionare, de prestrîngere etc.), numiţi *factori interni* ai coroziunii; aceştia determină *susceptibilitatea* sau *insusceptibilitatea* materialului/elementului/sistemului tehnic dat faţă de un anumit tip de coroziune, pe de o parte şi, într-o oarecare măsură, agentul sau agenţii de atac, pe de altă parte;

b) factori legaţi de natura, proprietăţile şi compoziţia chimică a mediilor agresive, precum şi de condiţiile de coroziune (temperatură, mişcare, concentraţie, *p*H etc.), numiţi *factori externi* ai coroziunii; aceştia determină, deci, mediul corosiv propriu-zis, pe de o parte şi, într-o mai mare măsură, agentul sau agenţii de coroziune, pe de altă parte.

Coroziunea fisurantă este — din punctul de vedere al localizării şi caracterului *distrugerii prin coroziune* — numai unul dintre cele peste nouă tipuri de *coroziune în profunzime* (coroziunea intercristalină, coroziunea transcristalină, coroziunea lamelară sau în lamă de cuţit, CORFIS, coroziunea filiformă, coroziunea erosivă, coroziunea selectivă de component, coroziunea selectivă de structură, coroziunea prin hidrogen etc.) pe care le menţionează literatura de specialitate [38, 42, 69, 102, 151, 178 etc.] şi se datoreşte acţiunii *concomitente* în timp determinat, asupra unui material, element sau sistem tehnic care prezintă susceptibilitate, a mediilor corosive şi a eforturilor unitare (tensiuni) corespunzătoare fie unei stări reziduale de solicitare mecanică, fie unei stări curente de solicitare mecanică, fie unei stări combinate (reziduală şi curentă) de solicitare mecanică ori termomecanică, mai ales dacă aceasta din urmă este nestatică.

Aşadar, alternativa coroziunii fisurante poate fi luată în discuţie numai atunci cînd se îndeplineşte — simultan în toate componentele sale — următoarea ecuaţie structurală:

$$\boxed{\text{COROZIUNE FISURANTĂ (CF, CORFIS)}} \Rightarrow \boxed{\text{TIMP } (\tau,\ \tau_s,\ \tau_f)} + \boxed{\text{MEDIU COROSIV (AGRESIV)}} + \boxed{\text{SUSCEPTIBILITATE FAŢĂ DE COROZIUNEA DATĂ A MATERIALULUI, ELEMENTULUI, SISTEMULUI TEHNIC } (\sigma_{CM},\ H \text{ ETC.})} + \boxed{\text{AGENŢI DE ATAC } (\sigma_{max},\ \sigma_{rem},\ t_m, \text{ MIŞCARE, } p\text{H, CONCENTRAŢIE ETC.})}, \quad (1)$$

τ reprezintă timpul, în general, min, h, d, an;
τ_s — durata de serviciu, h, an;
τ_f — durata după care survine fisurarea (fracturarea) prin coroziune, s, min, h, d, an;
σ_{max} — intensitatea maximă a eforturilor unitare (tensiunilor) de întindere (tracţiune), corespunzătoare stării curente de solicitare mecanică sau termomecanică, MPa (N/mm²);
σ_{rem} — intensitatea eforturilor unitare (tensiunilor) remanente/reziduale de întindere, MPa (N/mm²);
σ_{CM} — nivelul valoric al caracteristicii mecanice (indice *CM*) de referinţă, de tipul efortului unitar normal (σ), respectiv de tip rezistenţă de rupere (σ_r, R_r), limită tehnică de curgere ($\sigma_c = \sigma_{0,2}$, $R_c = R_{0,2}$) etc., MPa (N/mm²);
H — duritatea, în general, respectiv duritatea Brinell sau Poldy (*HB*), Rockwell (*HR*) — *B* (*HRB*) sau *C* (*HRC*) —, Vickers (*HV*) etc.;

* Se evidenţiază denumirile preferate, cele mai frecvent întîlnite în literatura de specialitate din ultimii ani [102].

t_m — temperatura metalului pus în operă, în °C, K;
pH — simbolul pentru logaritmul zecimal, cu semn inversat, al concentrației ionilor de hidrogen dintr-o soluție *.

Dacă lipsește una sau mai multe dintre componentele structurale ale ecuației (1), atunci *alternativa coroziunii fisurante* (dar nu și cea a coroziunii, în general) *se exclude a priori.* Conform corelației grafice generale redate (după NACE — S.U.A.) în figura 1, susceptibilitatea sau insusceptibilitatea unui anumit material tehnic pus în operă (sub formă de elemente sau sisteme de elemente → aparate tehnologice, mașini, conducte, rezervoare, construcții metalice etc.), față de CORFIS, după o anumită durată τ_s de punere sub sarcină mecanică sau termomecanică, trebuie înțeles astfel [102]:

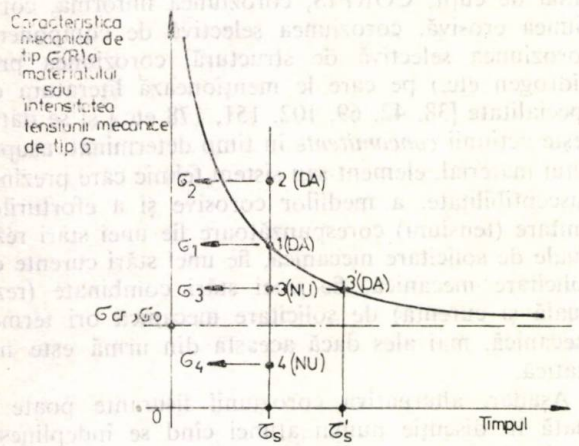


Fig. 1. Curba tipică a coroziunii fisurante.

1) dacă nivelul valoric σ_1 sau σ_2 al caracteristicilor mecanice ale materialului dat (în special rezistența de rupere și, respectiv, limita tehnică de curgere) sau/și cel al intensității tensiunilor mecanice (eforturilor unitare) maxime — după cumularea lor algebrică — din peretele elementului sau structurii corespunde mulțimilor de puncte de tipul *1* (pe curbă) și *2* (deasupra curbei), atunci materialul respectiv *prezintă susceptibilitate* față de coroziunea fisurantă și *cedează prin CORFIS* (DA) în momentul pentru care durata de serviciu $\tau \to \tau_s = \tau_f$;

2) dacă nivelul valoric σ_3 al caracteristicilor mecanice ale materialului dat ($\sigma_r = R_r$ și, respectiv, $\sigma_c = \sigma_{0,2}$, adică $R_c = R_{0,2}$) sau/și cel al intensității tensiunilor mecanice (eforturilor unitare) maxime — evident, tot după cumularea lor algebrică — din peretele elementului sau structurii corespunde mulțimii de puncte de tipul 3 (sub curbă), atunci materialul respectiv *nu prezintă susceptibilitate* (fiind, deci, insusceptibil) față de coroziunea fisurantă și *nu cedează prin CORFIS* în momentul pentru care durata de serviciu $\tau \to \tau_s < \tau_f$; același material, însă, *prezintă susceptibilitate* la coroziune fisurantă și, prin urmare, *cedează prin CORFIS* în momentul pentru care durata de serviciu $\tau \to \tau'_s = \tau_f$;

3) dacă nivelul valoric σ_4 al caracteristicilor mecanice ale materialului în discuție (σ_r, $\sigma_c = \sigma_{0,2}$, respectiv, R_r, $R_c = R_{0,2}$) sau/și cel al intensității tensiunilor mecanice (eforturilor unitare) maxime — desigur, numai după cumularea lor algebrică — din peretele elementului sau structurii corespunde mulțimii de puncte de tipul 4, pentru care $\sigma_4 \leqslant \sigma_0 = \sigma_{cr}$ (aici $\sigma_0 = \sigma_{cr}$ fiind ordonata asimptotei orizontale a curbei de tip hiperbolic), atunci materialul dat *nu prezintă susceptibilitate* (fiind, deci, insusceptibil) față de coroziunea fisurantă și *nu cedează prin CORFIS*, oricît de mare poate fi durata de serviciu (chiar dacă $\tau \to \tau_s \to \infty$); de altfel, numai în asemenea circumstanțe, materialele tehnice *sînt cu adevărat insusceptibile la CORFIS;* frecvent și uzual, mărimea reprezentativă $\sigma_0 = \sigma_{cr}$ se numește *tensiune mecanică (efort unitar) de prag* sau tensiune critică (efort unitar critic).

Practic, CORFIS se întîlnește — în condițiile punctului 1 — la aproape toate metalele și aliajele tehnice care sînt solicitate mecanic (sau termomecanic) în prezența unor medii de lucru suficient de agresive (tabelele 1 și 2). De remarcat în figura 1 că, pentru toate materialele metalice (oțeluri etc.) susceptibile la CORFIS, cu diminuarea mărimilor fizice ale ordonatei (de tip σ)*, durata pînă la survenirea fracturării corosive se extinde progresiv.

Lucrările de specialitate conchid că fisurarea corosivă se materializează ca atare numai în condițiile existenței unor solicitări mecanice — curente (exterioare) sau remanente (interioare) — cu efecte (tensiuni, eforturi unitare) de *întindere/tracțiune*, cele cu efecte de compresiune fiind agreate ca necauzatoare de *CF* și chiar ca amelioratoare ale rezistenței oțelurilor la *CF*, valorificîndu-se pe scară largă pentru preîntîmpinarea acestui mod de acțiune distructivă. Recent, însă, Chu și colaboratorii săi [24, 1984] au demonstrat experimental, în circumstanțe de laborator, pe epruvete din oțel moale testate pentru durate de pînă la 576 h, că fisurarea corosivă apare și în regimul solicitării mecanice la *compresiune (din încovoiere)*, manifestîndu-se *intercristalin*, însă timpul necesar pentru materializarea sa este de 10 . . . 100 de ori mai mare decît cel corespunzător solicitării mecanice de întindere (de asemenea, din încovoiere) cu aceeași intensitate.

Anumiți cercetători apreciază că fisurarea corosivă a oțelurilor survine numai la intensități ale tensiunilor mecanice apropiate de sau depășind limita lor tehnică de curgere [86 etc.]. Parkins [101] și Hitaraşvili [63] notează, însă, că, în soluțiile de azotați și în cele bazice concentrate, fisurarea corosivă a oțelurilor se poate evidenția la tensiuni mecanice sub nivelul $\sigma_c = \sigma_{0,2}$. De altfel, după Ajoghin [2], Kennedy-Whittauer [77], Karpenko ș.a. [76] etc. oțelurile de mare (înaltă) rezistență sînt sensibile la CORFIS pentru tensiuni mecanice considerabil mai mici decît σ_c, iar potrivit lui Phelps-Loginow [107], în atmosfera marină, aceleași oțeluri sînt afectate de CORFIS de asemenea pentru tensiuni mecanice

* Concentrația în ioni de hidrogen, folosită ca măsură a aciditații unei soluții (deoarece ionii de hidrogen dau caracter acid soluțiilor), se exprimă prin ecuația pH = log (H^{-1}), în care H reprezintă concentrația în discuție. Se disting: soluții *neutre*, cu pH = 7 (deoarece H = 10^{-7} în apa pură); soluții *acide*, cu pH < 7 și soluții *bazice*, cu pH > 7.

* Se subînțelege influența favorabilă a diminuării durității $H \to HB$, HV, HRC etc. și, respectiv, a recoacerii de detensionare a elementelor și structurilor, în scopul eliminării tensiunilor mecanice reziduale [54].

inferioare caracteristicii mecanice σ_c. Prin urmare, se poate conchide că fisurarea corosivă nu este *a priori* exclusă în absența deformațiilor plastice. De remarcat, totodată, că solicitările *dinamice* generează extinderea amplă a primei fisuri mecanice datorite coroziunii și accelerează dezvoltarea procesului corespunzător de fracturare [138].

Literatura ultimului deceniu acordă o semnificație aparte mărimii reprezentative $\sigma_0 = \sigma_{cr}$, sub care, așa cum s-a precizat anterior, pentru un mediu corosiv nominalizat, CF a unui anumit oțel sau alt material tehnic nu se mai poate produce. De cele mai multe ori, mărimea respectivă are valori pozitive și destul de ridicate (tabelul 3), însă nu trebuie să surprindă și valorile $\sigma_0 = \sigma_{cr}$ nule sau negative. De regulă, valorile $\sigma_0 = \sigma_{cr} \leqslant 0$ indică existența în materialul pus în operă a unor tensiuni mecanice remanente (reziduale) cu intensitate așa de ridicată, încît CORFIS devine reală chiar în absența materializării solicitării mecanice exterioare cu efecte de întindere-tracțiune (cazul alamelor α în mediu de amoniac, la care fisurarea sezonieră este efectivă [181]).

Evident, o influență determinantă asupra fracturării corosive a oțelurilor revine compoziției chimice a mediilor agresive, asupra căreia nu se poate insista în lucrarea prezentă. Se reține numai că, în contextul dat, Thompson și Keys [149] disting următoarele procese de distrugere: oboseala corosivă, hidrogenarea și fisurarea corosivă. Corelarea dintre fragilizarea prin hidrogen și CORFIS se fundamentează în comunicarea [154], rolul hidrogenului în procesul de fisurare corosivă se examinează în studiul [10], iar analiza schematică a acțiunii mediilor agresive industriale asupra materialelor folosite în construcția de utilaj chimic se exemplifică în lucrarea de sinteză [130]. Alte aspecte fizico-chimice și mecano-chimice privind CORFIS, în general, și inițierea fracturării corosive, în particular, se studiază în lucrările [15, 40, 55, 78, 101, 104, 105, 133 ș.a.].

Unele aspecte fractografice ale coroziunii fisurante, privind comportarea anumitor oțeluri de mare rezistență în mediu de acid clorhidric, au fost relevate de Radovici și Popa [115], emisiunea acustică din timpul fenomenului CORFIS la oțelurile similare fiind examinată de McIntyre și Green [94]. Proiectarea cu luarea în considerație a rezistenței la fracturare, în condițiile influenței mediului înconjurător, a fost fundamentată de Speidel [134], efectele mediului ambiant agresiv asupra evoluției precritice a fisurilor mecanice, în circumstanțe de CORFIS, s-a studiat de Scott [128], iar Zeis și Paul [172] au dat sugestii pentru minimizarea fisurării corosive din punctul de vedere al intensității tensiunilor mecanice și al temperaturii t_m, în discuție fiind unele oțeluri inoxidabile.

Referindu-se la fisurarea rapidă (de ordinul minutelor) în regim de CORFIS a oțelurilor inoxidabile austenitice, Stoian [139] a reținut următoarele *teorii clasice* privind fracturarea corosivă: teoria *electrochimică*, teoria *peliculei protectoare*, teoria *mecanică* și teoria *dislocațiilor*. Într-un context tematic similar, Petit [104] expune următoarele *modele* teoretice: a) *despicarea* ca urmare a adsorbției atomilor sau ionilor de mediu agresiv în dislocații sau pe planurile de contactare a granulelor; b) *fragilizarea* prin hidrogen, care se accelerează în condițiile polarizării catodice; c) modelul valorificînd *conceptele mecanicii ruperilor;* d) *dizolvarea electrochimică* (anodică) la nivelul planurilor de lunecare, în locurile de ieșire la suprafața metalului a deviațiilor, penetrarea respectivă datorindu-se deformației microplastice survenite sub acțiunea tensiunilor mecanice efective (de întindere). Relativ recent, Tyzack [157] a propus o *teorie generală* a CORFIS. Potrivit lui Galvele [49], care face o sinteză a cercetărilor (62 de referiri bibliografice) valoroase în domeniul CORFIS, problema elaborării unei *teorii sigure* privind fracturarea prin coroziune pare a fi nerezolvabilă deocamdată, deși numărul lucrărilor de specialitate corespunzătoare este impresionat. Toate teoriile cunoscute și mai mult sau mai puțin consacrate nu au suportat așa-numitul test al timpului și aceasta în primul rînd ca urmare a numărului mare de ipoteze pe baza cărora ele s-au elaborat. De altfel, Galvele consideră că perspectivele conturării unei *teorii satisfăcătoare* privind CORFIS nu sînt prea încurajatoare, deoarece informațiile despre procesele la nivel atomic ce se desfășoară la rădăcina (fundul) fisurii sînt încă modeste. Un mecanism al fisurării corosive, prezentat controversat, se regăsește de asemenea în lucrările [2, 14, 114, 129, 131 etc.].

Ecuația curbei tipice de coroziune fisurantă

În vederea stabilirii dependenței funcționale a duratei pînă la *survenirea* fracturării corosive (τ_f, τ_0) de intensitatea tensiunilor mecanice de întindere corespunzătoare solicitării *curente* (σ_{max}), se reține următoarele [12]:

- tensiunile respective se distribuie *neuniform*, putîndu-se concentra pe contururile granulelor și ale acumulărilor de dislocații, în locurile materializării coroziunii selective etc.;
- în condițiile aplicării tensiunilor mecanice date, viteza de coroziune se *amplifică*, însă această amplificare este, de asemenea, *neuniformă;* evident, cea mai accentuată majorare a vitezei de coroziune fisurantă se constată în locurile cu *concentratori* de tensiuni, adică în zonele fisurilor/fracturărilor corosive;
- posibilitatea generării unei fisuri de coroziune, în circumstanțele aplicării tensiunilor mecanice în discuție, este determinată de modul cum se corelează viteza de coroziune în locul concentratorilor, respectiv *viteza de fisurare corosivă* (w_1), cu viteza de coroziune în celelalte locuri ale suprafeței expuse, respectiv cu *viteza de coroziune* propriu-zisă (w_2); evident, fracturarea corosivă poate deveni efectivă numai dacă $w_1 > w_2$, susceptibilitatea la CORFIS fiind cu atît mai accentuată, cu cît diferența $\Delta w = w_1 - w_2$ este mai mare; se acceptă, deci, că oricare circumstanță ce facilitează diminuarea vitezei de coroziune w_2 și stimulează creșterea vitezei de fisurare corosivă w_1, are ca efect inevitabil accentuarea sensibilității oțelurilor la CORFIS.

Potrivit lui A j o g h i n [2], pentru cazul general, viteza de coroziune fisurantă w_f creşte *liniar* cu creşterea intensităţii tensiunilor mecanice efective de întindere σ_{max} în domeniul deformaţiilor elastice, astfel că:

$$w_f = w_0 + k\,\sigma_{max}, \qquad (2)$$

unde:

w_f reprezintă viteza de coroziune în prezenţa tesiunilor mecanice σ_{max}, respectiv viteza de fisurare/fracturare corosivă, mm/h, mm/an etc.;

w_0 — viteza de coroziune în absenţa tensiunilor mecanice σ_{max}, respectiv viteza de coroziune propriu-zisă, mm/h, mm/an etc.;

σ_{max} — tensiunile mecanice efective, corespunzătoare solicitării curente de *întindere* (fig. 2), MPa (N/mm²);

k — coeficientul numeric de proporţionalitate, mm³/(N·h) → (mm²·h)/kg, mm³/(N·an) → → (mm²·an)/kg etc.

În temeiul ecuaţiei (2), rezultă:

— pentru viteza w_1 de fisurare (fracturare) corosivă (curba *1* în fig. 2):

$$w_1 = w_{01} + k_1\,\alpha_k\,\sigma_{max}; \qquad (3)$$

— pentru viteza w_2 de coroziune propriu-zisă (curba *2* în fig. 2):

$$w_2 = w_{02} + k_2\,\sigma_{max}, \qquad (4)$$

unde:

w_{01} şi w_{02} reprezintă vitezele de coroziune în concentrator şi, respectiv, în restul suprafeţei expuse, în condiţiile cînd solicitarea mecanică de întindere/tracţiune lipseşte ($\sigma_{max} = 0$), mm/h, mm/an etc.;

α_k — coeficientul de concentrare a tensiunilor mecanice;

$k_{1,2}$ — coeficienţii numerici de proporţionalitate, mm³/(N·h) → (mm²·h)/kg, mm³/(N·an) → (mm²·an)/kg etc.

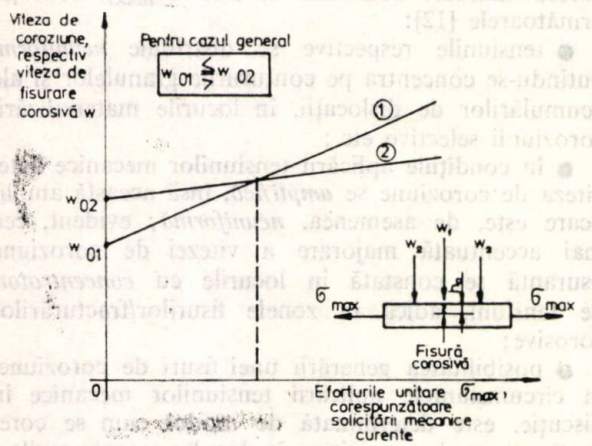


Fig. 2. Reprezentarea schematică a influenţei tensiunilor mecanice, corespunzătoare solicitării curente, asupra vitezei de coroziune (curba 2), respectiv asupra vitezei de fisurare corosivă (curba 1) [2].

Pentru cazul general, intensitatea vitezei de coroziune în concentrator $w_{01} \lessgtr w_{02}$ este dependentă de influenţa tensiunilor mecanice remanente/reziduale de întindere σ_{rem}, în MPa (N/mm²). Dacă, în momentul materializării solicitării curente (exterioare) de întindere (tracţiune) → σ_{max}, în materialul dat sînt prezente tensiunile σ_{rem}, atunci se poate scrie că:

$$w_{01} = w_0 + k_1\,\sigma_{rem}, \qquad (5)$$

w_0 fiind viteza de coroziune în concentratorul cu $\sigma_{rem} = 0$, în mm/h, mm/an etc.

Adîncimea h_c (fig. 2) a fisurii mecanice datorite coroziunii, în mm, respectiv adîncimea de fracturare în circumstanţele CORFIS, se determină prin diferenţa $\Delta w = w_1 - w_2$, corespunzătoare duratei $\tau \to \tau_s$, deci:

$$h_c = \tau\,\Delta w = \tau_s\,(w_1 - w_2). \qquad (6)$$

Dacă durata $\tau \to \tau_s$ se referă la momentul constatării fisurii corosive avînd deja o anumită adîncime, bunăoară a *fisurii corosive vizibile*, a cărei adîncime este de circa 100 μm = 0,1 mm [2], atunci $h_c \to h_0$ şi $\tau \to \tau_0$, rezultînd:

$$h_0 = \tau_0\,\Delta w = \tau_0\,(w_1 - w_2), \qquad (7)$$

respectiv:

$$h_0 = [\sigma_{max}\,(k_1\,\alpha_k - k_2) - (w_{02} - w_0 - k_1\,\sigma_{rem})]\,\tau_0, \qquad (8)$$

de unde, pentru:

$$C = \frac{h_0}{k_1\,\alpha_k - k_2}; \qquad [(N\cdot h)/mm^2 \to MPa\cdot h] \qquad (9)$$

$$\sigma_{cr} = \sigma_0 = \frac{w_{02} - (w_0 + k_1\,\sigma_{rem})}{k_1\,\alpha_k - k_2}, \qquad [N/mm^2 \to MPa] \qquad (10)$$

se obţine:

$$(\sigma_{max} - \sigma_{cr})\,\tau_0 = C, \qquad [N/mm^2 \to MPa] \qquad (11,a)$$

sau:

$$(\sigma_{max} - \sigma_0)\,\tau_0 = C, \qquad [N/mm^2 \to MPa] \qquad (11,b)$$

aici C şi $\sigma_{cr} = \sigma_0$ fiind *constante* ale materialului pus în operă, pentru un mediu corosiv dat, iar τ_0 reprezentînd, practic, *durata pînă la materializarea fracturării corosive*.

Prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale privind cedarea prin CORFIS, publicate în unele lucrări de specialitate, a permis aducerea ecuaţiei generale (11) la formele sale *particulare* centralizate în tabelul 3. Aşadar, luîndu-se în consideraţie şi lucrarea [2], rezultă că datele experimentale referitoare la CORFIS, pentru oţelurile de mare (înaltă) rezistenţă, oţelurile cu conţinut redus de carbon, oţelurile inoxidabile austenitice, aliajele de cupru, de aluminiu şi de magneziu etc., confirmă corectitudinea şi, deci, *valabilitatea* ecuaţiei generale (11). Faptul că interdependenţa parametrilor principali ai CORFIS — σ_{max} şi τ_0 —, pentru diferite metale/aliaje şi în diferite circumstanţe de solicitare mecano-chimică, se transcrie prin aceeaşi ecuaţie (11), dovedeşte concludent că, indiferent de materialul metalic, CF este guvernată mereu de acelaşi fenomen, şi anume, *neuniformitatea variaţiei (creşterii) vitezei de fracturare corosivă la aplicarea solicitării mecanice de întindere*.

Analiza ecuaţiei generale (11) a fracturării corosive permite următoarele constatări mai importante:

Tabelul 3

ECUAȚII ALE CURBEI TIPICE DE FISURARE/FRACTURARE PRIN COROZIUNE

Nr. crt.	Materialul	Mediul corosiv	Tensiunea mecanică de prag $\sigma_{cr} = \sigma_0$, MPa	Constanta C, în MPa·h(*), MPa·min(**) sau MPa·d(***)	Ecuația curbei tipice de coroziune fisurantă, respectiv de fracturare prin coroziune (ecuația de tipul 11)	Sursa
1	Oțelul sovietic 30HGSNA	20% H_2SO_4 + NaCl (30 kg/m³)	214	4360**	$(\sigma_{max} - 214)\,\tau_0 = 4\,360$ τ_0, min	[2]
2	Oțelul sovietic VL-1	20% H_2SO_4 + NaCl (30 kg/m³)	300	5000**	$(\sigma_{max} - 300)\,\tau_0 = 5\,000$ τ_0, min	[2]
3	Oțelul sovietic 30HGSNA	NH_4NO_3 (500 kg/m³) 85°C	573	56800**	$(\sigma_{max} - 573)\,\tau_0 = 56\,800$ τ_0, min	[2]
4	Oțelul sovietic 30HGSNA	NaOH (650 kg/m³) $NaNO_2$ (150 kg/m³) 135°C	726	15840**	$(\sigma_{max} - 726)\,\tau_0 = 15\,840$ τ_0, min	[2]
5	Oțelul sovietic EI 643	20% H_2SO_4 + NaCl (30 kg/m³)	465	1630**	$(\sigma_{max} - 465)\,\tau_0 = 1\,630$ τ_0, min	[2]
6	Oțelul sovietic 40HGSNA	cameră cu pulverizare 3% NaCl	575	2050***	$(\sigma_{max} - 575)\,\tau_0 = 2\,050$ τ_0, d	[2]
7	Alamă (α)	amoniac lichid (cufundare completă)	−23,1	1156*	$(\sigma_{max} + 23{,}1)\,\tau_0 = 1\,156$ τ_0, h	[182]
8	Alamă (α)	amoniac lichid (cufundare parțială)	−4,5	603**	$(\sigma_{max} + 4{,}5)\,\tau_0 = 603$ τ_0, min	[182]
9	Alamă	Amoniac	−4,2	5740**	$(\sigma_{max} + 4{,}2)\,\tau_0 = 5\,740$ τ_0, min	[181]
10	Oțelul sovietic 25	50% NH_4NO_3 85°C	321,5	1600*	$(\sigma_{max} - 321{,}5)\,\tau_0 = 1\,600$ τ_0, h	[144]
11	Oțelul sovietic U 8	0,5% HNO_3 $CS(NH_2)_2$ (1,5 kg/m³)	820	4800**	$(\sigma_{max} - 820)\,\tau_0 = 4\,800$ τ_0, min	[63]
12	Oțelul sovietic EI 257	3% NaOH 0,15% NaCl 330°C	216	10560**	$(\sigma_{max} - 216)\,\tau_0 = 10\,560$ τ_0, min	[183]
13	Oțelul sovietic EI 724	3% NaOH 0,15% NaCl 330°C	199	15510*	$(\sigma_{max} - 199)\,\tau_0 = 15\,510$ τ_0, h	[183]
14	Oțelul sovietic 1H18N9T	3% NaOH 0,15% NaCl 330 °C	182	1820*	$(\sigma_{max} - 182)\,\tau_0 = 1\,820$ τ_0, în h	[183]

1) În coordonatele carteziene $\sigma - \tau$ (figurile 1 și 3), curba tipică a CORFIS este o *hiperbolă*, deplasată pe axa σ cu mărimea $\sigma_{cr} = \sigma_0$. Adeseori, rezultatele experimentale privind ilustrarea grafică a dependenței $\tau_0 = \tau_0(\sigma_{max})$ se redau în coordonate logaritmice ($\log \sigma_{max} - \log \tau_0$) sau semilogaritmice ($\sigma_{max} - \log \tau_0$), evidențiindu-se un punct de discontinuitate. Acesta din urmă nu are o semnificație fizică aparte, cum susțin nefundamentat anumiți cercetători [184, 185], ci este consecința formală a alegerii neconforme a sistemului de coordonate, cum se demonstrează în lucrarea [2].

2) Cu creșterea intensității tensiunilor mecanice σ_{max}, corespunzătoare solicitării curente (exterioare) de întindere-tracțiune, durata τ_0 pînă cînd fracturarea corosivă devine efectivă se diminează. Pentru $\sigma_{max} = \sigma_{cr} = \sigma_0$, evident, $\tau_0 \to \infty$, ceea ce înseamnă $w_1 = w_2$ și, deci, fisurile mecanice de coroziune nu mai pot apare. La $\sigma_{max} < \sigma_{cr} = \sigma_0$, întrucît $\tau_0 < 0$, rezultă $w_1 < w_2$, ceea ce înseamnă că fracturarea corosivă de asemenea nu mai poate surveni.

Prin urmare, mărimea $\sigma_{cr} = \sigma_0$ se identifică valoric cu acea tensiune mecanică maximă de întindere (tracțiune), aplicată din exterior, sub care nu se mai constată fenomenul CORFIS și, deci, reprezintă tensiunea mecanică *critică* (din punctul de vedere al riscurilor de fracturare corosivă), tensiunea mecanică *de prag* sau — cum se mai numește uneori [2] — *limita rezistenței de durată la* CF.

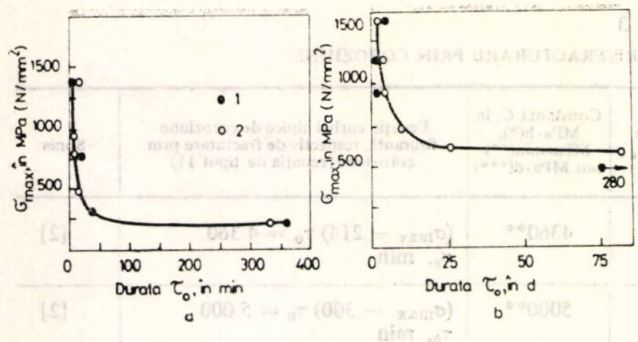


Fig. 3. Curbele coroziunii fisurante a unor oțeluri, în anumite condiții de mediu agresiv [2]:
a — corespunde poziției 1 în tabelul 3; *b* — corespunde poziției 6 în tabelul 3; *1* — valorile experimentale; *2* — valori obținute prin calcul, folosind ecuația (11) particularizată conform tabelului 3 (pozițiile 1 și, respectiv, 6).

3) Valoarea mărimii caracteristice $\sigma_{cr} = \sigma_0$ nu depinde de modul cum și cînd se detectează fisurile mecanice datorite coroziunii [101, 102, 133], deci nu este dependentă de adîncimea h_c a fracturării corosive. Pentru confirmare, se notează cu τ_0' — durata pînă la formarea fisurii vizibile cu ochiul liber, avînd adîncimea h_c' și cu τ_0'' — durata pînă la formarea fisurii avînd adîncimea $h_c'' \neq h_c'$. Conform cu (6) și (7), rezultă:

$$h_c' = \tau_0' (w_1 - w_2),$$

$$h_c'' = \tau_0'' (w_1 - w_2),$$

adică:

$$C' = \frac{h_c'}{k_1 \alpha_k - k_2} = (\sigma_{max} - \sigma_{cr})\, \tau_0';$$

$$C'' = \frac{h_c''}{k_1 \alpha_k - k_2} = (\sigma_{max} - \sigma_{cr})\, \tau_0'',$$

ceea ce înseamnă că, indiferent de $h_c \to (h_c', h_c'')$ și $\tau_0 \to (\tau_0', \tau'')$, mărimea caracteristică $\sigma_{cr} = \sigma_0$ are mereu valoarea obținută cu (10).

4) Cu creșterea intensității tensiunilor remanente avînd efect de întindere (σ_{rem}), cu accentuarea neuniformității distribuției tensiunilor mecanice de întindere/tracțiune aplicate din exterior (α_k) și cu amplificarea vitezei de coroziune în concentrator (w_0), mărimea caracteristică $\sigma_{cr} = \sigma_0$ se micșorează (formula 10). În plus, toți factorii (formarea de pelicule protectoare etc.) care facilitează diminuarea vitezei de coroziune (w_{02}), în zonele mai puțin solicitate mecano-chimic, contribuie la coborîrea nivelului valoric $\sigma_{cr} = \sigma_0$.

5) Așa cum rezultă din (10), în general, sînt posibile următoarele alternative:

$\sigma_{cr} = \sigma_0 > 0$, cînd $w_{02} > (w_0 + k_1 \sigma_{rem})$;

$\sigma_{cr} = \sigma_0 = 0$, cînd $w_{02} = (w_0 + k_1 \sigma_{rem})$;

$\sigma_{cr} = \sigma_0 < 0$, cînd $w_{02} < (w_0 + k_1 \sigma_{rem})$,

ultima alternativă, mai puțin obișnuită, datorindu-se fie intensității mari a tensiunilor remanente σ_{rem}, fie vitezei de coroziune în concentrator w_0 destul de ridicate, fie efectului cumulat al mărimilor σ_{rem} și w_0. Practic, o asemenea alternativă se poate materializa la aliajele cu susceptibilitate la *coroziune intercristalină*, deoarece, la acestea, fisurile formate în condiții de CORFIS evoluează pe conturul granulelor [2].

6) Caracteristica C (formula 9) are o anumită semnificație fizică, care se poate evidenția — după A j o g h i n [2] — prin aducerea ecuației generale (11) la forma:

$$\sigma_{max} = \sigma_0 + C \frac{1}{\tau_0} = \sigma_0 + C\, \tau_0^{-1}$$

și prin diferențierea acesteia din urmă în raport cu σ_{max}:

$$\frac{d\left(\frac{1}{\tau_0}\right)}{d\sigma_{max}} = \frac{1}{C} = C^{-1}; \qquad (12)$$

prin urmare, constanta C a materialului pus în operă cuantifică și, deci, caracterizează intensitatea creșterii vitezei de propagare a fisurii ($1/\tau_0$) în circumstanțele amplificării intensității tensiunilor mecanice σ_{max}. Evident, cu cît C este mai mare, cu atît intensitatea creșterii vitezei de propagare a fisurii corosive este mai mică la accentuarea tensiunii σ_{max}.

7) Diferențiind (3) și (4) în raport cu σ_{max}, se obține:

$$\frac{dw_1}{d\sigma_{max}} = k_1 \alpha_k;$$

$$\frac{dw_2}{d\sigma_{max}} = k_2;$$

așadar, mărimile $(k_1 \alpha_k)$ și k_2 redau măsura creșterii vitezei de coroziune în concentrator și, respectiv, în restul suprafeței solicitate mecano-chimic, atunci cînd tensiunea mecanică σ_{max}, aplicată din exterior, crește în intensitate. Cu cît coeficientul de concentrare α_k și diferența $(k_1 \alpha_k - k_2)$ au valori mai mari, cu atît constanta C este mai mică (formula 9).

8) Mărimile fizice $\sigma_{cr} = \sigma_0$ și C determină, deci, atît poziția cît și caracterul curbei de coroziune fisurantă, constituind *caracteristici cantitative ale rezistenței materialelor tehnice la CORFIS.*

Observație. La deducerea ecuației (11) a curbei tipice de CORFIS s-a admis că, în momentul inițial, care se identifică cu momentul aplicării solicitării exterioare de întindere, în materialul pus în operă exista concentratorul de tensiuni mecanice. Cînd acesta din urmă lipsește în momentul respectiv, evident, el se poate forma în timp ca efect al *coroziunii locale* și durata τ_{0c} necesară pentru aceasta se include în durata totală corespunzătoare procesului de fracturare în circumstanțe de CORFIS. Se poate demonstra fără dificultate că ecuația (11) își menține valabilitatea și de această dată, numai că durata τ_0 cumulează acum atît durata τ_{0c} a formării concentratorului, cît și durata τ_{0f} a dezvoltării fisurii pînă cînd $h_c \to h_0$. Conform cu [186], durata τ_{0c} este determinată de neomogenitatea electrochimică a metalului și depinde puțin de intensitatea tensiunilor mecanice de întindere.

Intrat în redacție: 10. VII. 1987

DOINA COLOŞI-ESCA
MIOARA GABOR
ELVIRA TOGĂNEL
VICTOR V. PAPILIAN

Studiul toxicologic al propilaminelor în vederea stabilirii concentraţiilor maxime admisibile

I. Studiul mono-*n*-propilaminei şi tri-*n*-propilaminei

CZ.: 547.233:615.9

S-a studiat toxicitatea MPA şi TPA pe şobolani albi pe iepuri şi pe mormoloci de broască. Rezultatele obţinute clasează ambii compuşi în categoria substanţelor moderat toxice: MPA cu DL50=250 mg/kgc în clasa IV (150—500 mg/kg) şi TPA cu DL50=1150 mg/kgc în clasa V (501—1500 mg/kgc). Efectul de iritare dermică şi oculară, profund şi durabil în cazul MPA, a fost comparativ mai slab sub acţiunea TPA. Totuşi, efectul iritant confirmat la ambele substanţe şi modificările histologice şi histochimice ale ficatului, determinate îndeosebi după intoxicaţia acută cu TPA, au impus precauţii sporite la fixarea de CMA pentru atmosfera zonelor de muncă. S-a stabilit şi pragul de toxicitate faţă de vieţuitoare acvatice, şi anume 50 µl/l apă pentru MPA (36 mg/l) şi de 400 µl/l (288 mg/l) pentru TPA. S-au făcut propuneri pentru concentraţii maxime admisibile în atmosfera zonelor de muncă, şi anume: MPA—0,8 mg/m³ aer, iar TPA—4 mg/m³ aer. Pentru ape de suprafaţă se recomandă ca limită maximă admisibilă, concentraţiile de 0,4 mg MPA/l şi 3 mg TPA/l.

The MPA and TPA toxicity was tested on white rats, on rabbits and on tadpoles. The results show that both compounds belong to the moderately toxic substances (MPA with DL50= =250 mg/kgc in class IV (150—500 mg/kg. b.w) and TPA with DL50=1150 mg/kgc in class V (501—1500 mg/kg.b.w). The dermal and ocular irritating effect was deep and lasting in the case of MPA and was comparatively weaker in the case of TPA. Nevertheless, the irritating effect was confirmed with both substances and the histological and histochemical liver alterations determined by an acute poisoning with TPA require increased precautions regarding the TPA concentration in the working areas. The poisoning margin for the aquatic fauna was also established that is 50 µl/l (36 mg/l) with MPA and 400 ml/l (288 mg/l) with TPA. This paper proposes maximal admissible levels in the atmosphere of the working areas 0.8 mg MPA/m³ air and 4mg TPA /m³ air. For surface waters the proposed values are of 0.4 mg MPA/l and 3 mg TPA/l.

Была изучена токсичность монопропиламина (МПА) и трипропиламина (ТПА) на белых крысах на зайцах и на головастиках По полученным результатам оба изученные соединения принадлежат категории умеренно токсичных веществ: МПА со смертельной дозой 50—250 мг/кг — класс IV (150—500 мг/кг) и ТПА с с.д. 50—1150 мг/кг — класс V (501—1500 мг/кг). Эффект раздражения дермы и глаз, глубокий и продолжительный в случае МПА, оказался сравнительно более слабым под действием ТПА. Однако раздражающий эффект, найденный у обоих веществ и гистологические и гистохимические модификации печени, вызываемые прежде всего острой интоксикацией ТПА, потребовали повышенной осторожности при установлении допустимой максимальной концентрации в воздухе рабочих мест. Был также установлен порог токсичности для водных животных а именно 50 µл/литр воды (36 мг/л) для МПА и 400 µл/л (288 мг/л) для ТПА. Результаты работы позволили Сформулированы некоторые предложения для максимально допустимых уровней в атмосфере рабочих зон, а именно мг/м³ воздуха ТПА — 4 мг/м³ воздуха. Для поверхностных вод рекомендуются величины 0,4 мг МПА/л и 3 мг ТПА/Л.

n-Propilaminele fac parte din categoria aminelor alifatice mijlocii, care sînt lichide la temperatura ambiantă şi au un miros caracteristic de peşte cu nuanţă amoniacală. În soluţie apoasă hidrolizează cu degajare de căldură, formînd hidroxizi cu bazicitate mare. Sînt miscibile cu solvenţi organici şi uleiuri [1].

Din punct de vedere toxicologic, se consemnează [2, 3] că există puţine cercetări privind pătrunderea, metabolizarea şi excreţia aminelor alifatice, deoarece

Ing. DOINA COLOŞI-ESCA, ing. MIOARA GABOR, ing. ELVIRA TOGĂNEL, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică, Cluj-Napoca.

experiența industrială cu acești compuși este de relativ scurtă durată. Ca urmare, valorile CMA existente sînt puține și variabile [4]. Dintre *n*-propilamine, numai di-propilamina figurează în normativele U.R.S.S. cu CMA = 2 mg/m³ aer [5].

Avîndu-se în vedere actualele cerințe ale industriei chimice în această privință, s-a efectuat studiul toxicologic restrîns al mono-*n*-propilaminei (MPA) și al tri-*n*-propilaminei (TPA). Rezultatele obținute stau la baza elaborării de propuneri de CMA pentru acești compuși și a referatelor de avizare sanitară necesare omologării pentru producere și utilizare industrială.

Partea experimentală

Experimentele au cuprins în acest caz (MPA și TPA) aspecte de toxicitate acută cu doză unică și repetată pe șobolan alb, potențialul iritant pe iepure și efecte asupra faunei acvatice, pe mormoloci de broască.

1. *Toxicitate acută cu doză unică*

Pentru determinarea dozei medii letale (DL 50) s-au folosit șobolani albi, maturi, cu greutate medie de 200 g. Administrarea produsului eluat în proporție de 5% cu ulei vegetal s-a făcut o singură dată, intragastric, prin sondă. În funcție de letalitatea constatată la diferitele doze administrate, s-a stabilit prin calcul cu metoda grafică directă Trevan [6] și probite Bliss [7] indicatorul global de toxicitate menționat (DL 50). S-a urmărit comportamentul animalelor intoxicate și aspectul anatomopatologic a cinci organe interne: miocard, ficat, rinichi, splină și glande suprarenale. Pentru aceasta, organele menționate au fost fixate în soluție de formol, incluse în parafină și secționate la microtom, colorate cu hematoxilin-eozină și citite la microscop optic.

2. *Toxicitate acută cu doză repetată*

Experimentul s-a efectuat tot pe șobolan alb, prin administrare în două prize a 1/2 DL 50 la loturi de cîte 10 șobolani și sacrificarea după 48 h a animalelor rămase în viață, concomitent cu un lot ce a primit pentru comparație numai ulei (vehiculul toxicelor). S-au recoltat fragmente caracteristice din ficat, care au fost congelate în azot lichid și secționate la criostat Slee, la −20°C, la 8−10 μ. S-au executat examinări histochimice în ficat și în fragmente pregătite în același mod din intestinul subțire, utilizînd tehnici uzuale [8−10].

3. *Potențialul de iritare cutanată și oculară*

Testările s-au executat cu metode uzuale [11], pe loturi de cîte 4 iepuri. Pentru aplicare cutanată, s-au depilat chimic cîte două arii de 5/5 cm în cele două părți ale medianei dorsale. După 24 h, pe una din părți s-a aplicat 0,5 ml propilamină, cea de-a doua arie depilată servind ca probă oarbă de referință. Ambele părți au fost pansate. Rezultatele s-au înregistrat după 24 h, cînd ariile depilate au fost spălate. Iepurii au fost urmăriți în continuare 14 zile sau mai mult, pentru a constata evoluția proceselor constituite. Testul Draize s-a executat depunînd cu pipeta cîte 2 picături propilamină în fundul-de-sac conjunctival al unuia dintre ochii iepurelui, cel de-al doilea servind de asemenea drept martor, pentru compararea rezultatelor.

4. *Influența asupra faunei acvatice*

Acest aspect a fost studiat cu o metodă descrisă în lucrări anterioare [12, 13], pe mormoloci de broască *Rana temporaria* care au fost expuși acțiunii diferitelor concentrații de toxic din apă.

Rezultate și interpretarea lor

Valorile DL50 stabilite din gradientele de letalitate în funcție de doză au fost în cazul MPA de 250 mg/kgc cu metoda Trevan (fig. 1 *a*) și de 251 mg/kgc (fiabilitate de 95% între 232−271) cu metoda Bliss (fig. 1 *b*), valori ce încadrează compusul în clasa a IV-a (150−500) din categoria substanțelor moderat toxice [14]. În același clasament, TPA se încadrează în clasa a V-a (500−1 500) a aceleiași categorii cu toxicitate moderată, avînd stabilite valorile DL50 de 1 140 mg/kgc cu metoda Trevan (fig. 2 *a*), respectiv, 1 150 mg/kgc (1 121−1 179) cu metoda Bliss (fig. 2 *b*).

Comportamentul animalelor în perioada următoare administrărilor a pus în evidență o inapetență cu stare generală alterată, slăbiciune generală și chiar secreții sanguinolente ale mucoaselor pînă la exitus. Autopsia și examenul anatomopatologic al organelor interne amintite s-a efectuat în intenția de a identifica eventualele organe-țintă ale acțiunii toxicului administrat per os în doze letale. În cazul administrării de MPA, organele examinate nu au relevat modificări deosebite atribuibile toxicului. Doar stomacul și intestinele, examinate microscopic, prezentau puncte hemoragice și chiar răni active sau cheloidizate. Administrarea de TPA a produs în ficat degenerescență celulară (hipertrofia/hiperplazia celulelor Kupfer infiltrat periportal) și renale (nefroză simplă, distrofie granulovacuolară). Au fost evidențiate de asemenea, leziuni de diferite grade ale diferitelor nivele ale tubului digestiv.

Examinările histochimice ale ficatului după administrarea dozelor subletale repetate de MPA au evidențiat variații neconcludente ale conținutului în glicogen și lipide, scăderea moderată a $NADH_2$-terazolium reductazei în mitocondrii și deprimarea înalt semnificativă a activității ATP-azei canaliculare. Mucoasa jejunală a fost fără modificări semnificative în acest caz. În cazul administrării de TPA, s-a constatat încărcarea hepatică cu lipide, fără deosebiri semnificative statistic față de șobolanii care au primit ulei fără toxic; $NADH_2$-tetrazolium reductaza a fost moderat deficitară, totuși, cu atingerea semnificației statistice. Diminuarea activității G_6P-azei cu deosebire în zona centrolobulară, deși cu variațiuni individuale, a fost înalt semnificativă în raport cu martorii care au primit ulei. Modificările ATP-azei erau minime, neconcludente. În mucoasa juejunală s-au constatat, de asemenea, modificări nesemnificative ale activității G_6P-azei, fosfatazei alcaline, alfa-naftilacetatesterazei și ATP-azei.

MONOPROPILAMINA $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

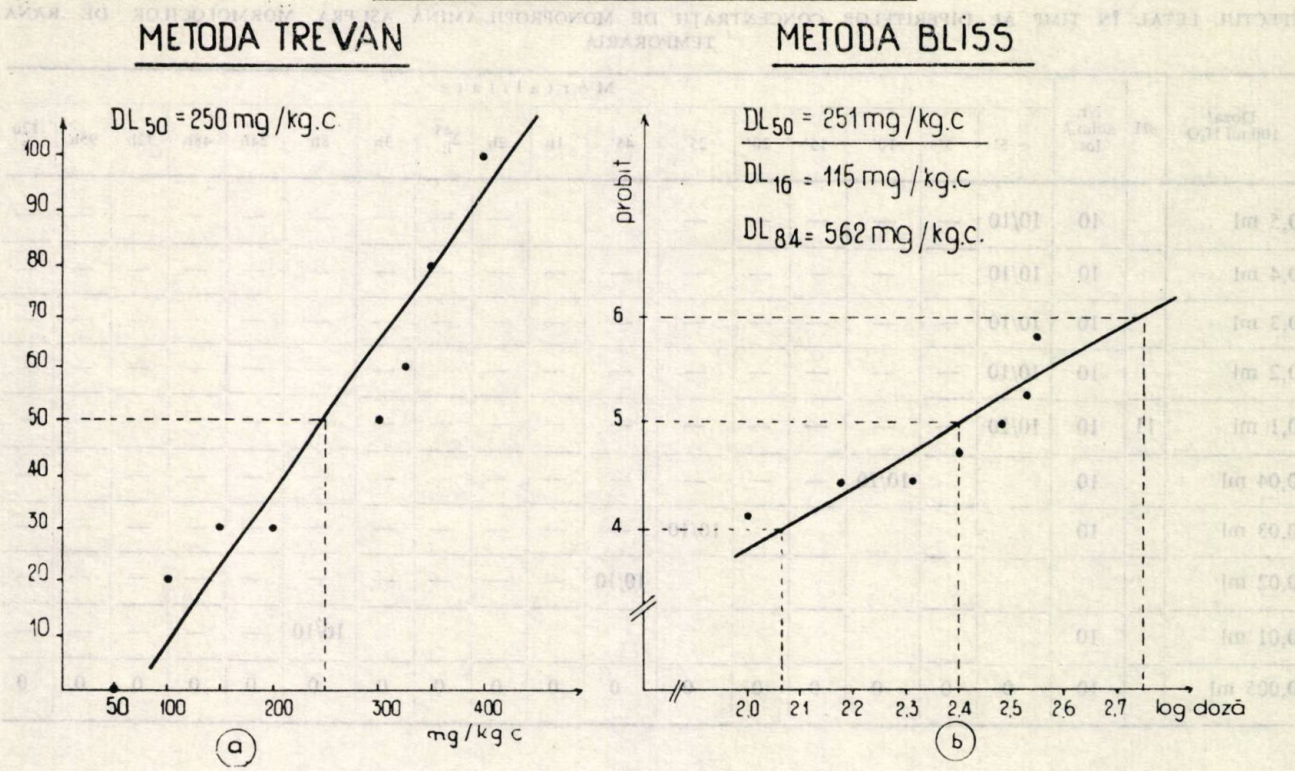


Fig. 1

TRIPROPILAMINA: $(CH_3-CH_2-CH_2)_3 \rangle N$

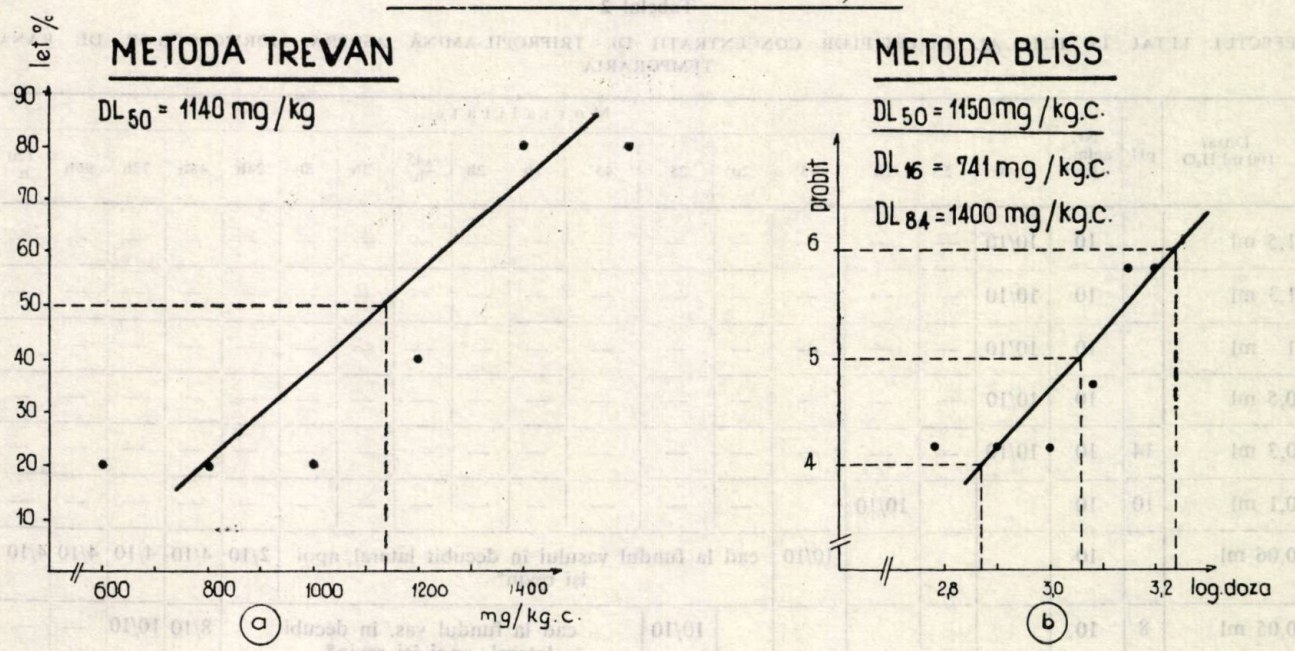


Fig. 2

Aplicarea pe tegumente a MPA la iepure a determinat o congestie puternică în primele 24 h, constituindu-se în următoarele două zile edeme şi eriteme profunde, care în decurs de 8—10 zile s-au transformat în cruste groase, sanguinolente. Vindecarea, cu sechele, a durat mai mult de două săptămîni, timp în care, în aria de referinţă rămasă netedă, s-a refăcut blana. Rezultă deci că refacerea ţesuturilor şi a blănii pe aria tratată cu propilamine a fost lentă şi deficitară.

Administrarea acestora în ochi a provocat reacţii dureroase şi iritarea consecutivă a corneei, irisului şi conjunctivei urmată de ulcerarea întregului ochi. Spălarea ochilor la 24 h după administrare, nu a

Tabelul 1

EFECTUL LETAL ÎN TIMP AL DIFERITELOR CONCENTRAȚII DE MONOPROPIL-AMINĂ ASUPRA MORMOLOCILOR DE RANA TEMPORARIA

Doza/ 100 ml H_2O	pH	Nr. anim./ lot	Mortalitate																
			< 5'	5'	10'	15'	20'	25'	45'	1h	2h	2^{45}_{h}	3h	8h	24h	48h	72h	95h	120 h
0,5 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,4 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,3 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1 ml	11	10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,04 ml		10			10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,03 ml		10						10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,02 ml									10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,01 ml		10												10/10	—	—	—	—	—
0,005 ml		10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelul 2

EFECTUL LETAL ÎN TIMP AL DIFERITELOR CONCENTRAȚII DE TRIPROPIL-AMINĂ ASUPRA MORMOLOCILOR DE RANA TEMPORARIA

Doza/ 100 ml H_2O	pH	Nr. anim./ lot	Mortalitate																
			< 5'	5'	10'	15'	20'	25'	45'	1h	2h	2^{45}_{h}	3h	8h	24h	48h	72h	96h	120 h
1,5 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,3 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5 ml		10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,3 ml	14	10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1 ml	10	10			10/10		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,06 ml		10				10/10	cad la fundul vasului în decubit lateral, apoi își revin*								2/10	4/10	4/10	4/10	4/10
0,05 ml	8	10						10/10	cad la fundul vas. în decubit lateral, apoi își revin*							8/10	10/10	—	—
0,04 ml		10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,03 ml		10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,02 ml		10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,01 ml	6	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

* revenirea se produce după cîteva ore (3—4 h).

împiedicat evoluția procesului congestiv pe parcursul unei săptămîni după care, revenirea la aspectul și capacitatea ochiului netratat are loc treptat.

Toxicitatea MPA față de viețuitoare acvatice consemnată în tabelul 1 și cea a TPA în tabelul 2, fixează pragul de toxicitate la 50 μl/l apă (36 mg/l) în cazul MPA și la 400 μl/l (288 mg/l) pentru TPA. În cazul TPA, s-a mai semnalat că, în zona pragului de letalitate, apare un fenomen toxic manifestat prin moarte aparentă, revenire după cîteva ore și moarte reală pe parcursul următoarelor 5 zile.

Concluzii

Pe baza datelor obținute în studiul prezentat, s-au elaborat standardele igienice privitoare la conținutul în mediul înconjurător al substanțelor cercetate.

Pentru aerul zonelor de muncă, s-a pornit de la rezultatele experimentului acut per os la șobolan și s-a ținut seama de efectele iritante deosebite constatate pe tegumente și ochi la iepure. S-a aplicat formula de calcul dată de INRS Paris [15] și un factor de siguranță de 10. S-a recomandat, în acest fel, adoptarea pentru o perioadă de trei ani (pentru acumulare de date epidemiologice) a următoarelor valori, ca niveluri maxime admisibile în aerul zonelor de muncă: MPA — 0,8 mg/m³ aer și TPA — 4 mg/m³ aer.

Pentru ape de suprafață, pe baza studiului efectuat pe mormoloci de broască, se consideră că, în absența unui cumul de noxe cu acțiune similară, concentrațiile per litru de 0,5μl MPA și de 4 μl TPA nu vor fi nocive nici pentru alte viețuitoare, chiar mai sensibile decît mormolocii. În felul acesta, exprimînd în greutate, s-a recomandat adoptarea ca limite maxime admisibile de concentrație în ape următoarele valori: MPA - 0,4 mg/l și TPA — 3 mg/l.

Bibliografie

1. BĂLĂNESCU, G., Dicționar de chimie, D. Tehnică, București, 1964, p. 535.
2. SUTTON, W. L., Aliphatic and Alicyclic Amines in: Industrial Hygiene and Toxicology. Second Revised Edition. II, Toxicology, Patty, F.A., Interscience Publishers, 1962, p. 2052.
3. NICULESCU, T., Intoxicația cu amine alifatice și aliciclice, în: „Bolile profesionale". Sub redacția Pilat L. și Gavrilescu N., Ed. Medicală, București, 1966, p. 223.
4. ***, Normele republicane de protecția muncii, Ministerul Muncii, Ministerul Sănătății, 1975.
5. ***, ILO/OMS Geneva, „Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances". Second Edition, 1980.
6. TREVAN, J. W., Proc. Roy. Soc. London. 101, 483, 1927, p. 712.
7. BLISS, C. I., Ann. Appl. Biol., 22, 1935, p. 134.
8. ARNOLD, M., „Histochemie". Springer Verlag, Berlin-Heidelberg New York, 1968.
9. CHAYEN, J., BITENSKY, L., BUTCHER, R. G. și POULTER, L. W., A Guide to Practical Hystochemistry. Oliver & Boyd. Edinburgh, 1969.
10. LOJDA Z., GOSSRAU R. și SCHIEBLER, T. H., „Enzyme Histochemistry" Springer Verlag. Berlin-Heildelberg-New York, 1979.
11. GUILLOT, J. P., GONNET, J. F., CLEMENT, C., CAILLARD, E. și TRUHAUT, R., Evaluation of the Cutaneous and Ocular Irritation Potential. Ed. Chem. Toxicol., 20, 1982, p. 563.
12. GABOR, M., COLOȘI-ESCA, D. și GALEA, V., Water Toxicity of Pesticides. Abstracts of the Sixth International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC), Ottawa, Canada 1986, p. 6D/E.
13. COLOȘI-ESCA, D. și ARIEȘAN, M., Date preliminarii asupra toxicității pesticidului Fosfotox-R (Toxicitatea la plante și viețuitoare acvatice), Igiena, 20, nr. 6, 1971, p. 345.
14. SANOTSKY, I. V. și ULANOVA, I. P., Hygienic and Toxicological Criteria of Harmfulness in Evaluating Hazards of Chemical Compounds. UNEP-Moscow, 1983, p. 52 și 254.
15. QUINOT, E., MONCELON B. și MILLARD, M., Essai de determination d'un valeur limite calculé d'éxposition. Cahiers de notes decumentaires. Sécuritée et Hygiene du Travail, INRS, Paris, 1978, p. 547.
16. ***, WHO, Richtlinien für Trinkwasserqualität. Zeitschrift für gesamte Hygiene und ihre Grenzgebichte, nr. 8, 1985, p. 489.
17. GALLI, C. I., MURPHY, S. D. și PAOLETTI, R., „The Principles and Methods in Modern Toxicology", Ed. Elsevier, Olanda 1980.

Intrat în redacție: 23.XII.1986

Comisia de chimie analitică din cadrul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor anunță pentru perioada ianuarie—iunie 1988 următorul ciclu de conferințe:

27 ianuarie — „Spectrometria de fluorescență", de O. Hörer, Institutul de Virusologie „St. S. Nicolau"

24 februarie — „Metode de analiză prin chemiluminiscență și bioluminiscență" de R. Olinescu, Spitalul Clinic-Fundeni, Secția de Radiobiologie

30 martie — „RIA" de Florica Vasilescu, Viorica Bratu, Spitalul Clinic „Dr. Davila", Laboratorul de Medicină Nucleară, și A. Gagheș, A. Onu și Mariana Toporan, Institutul „Dr. C. Cantacuzino"

27 aprilie — „ELISA" și „EMIT" de G. Szegly, Maria Ștefănescu și Ligia Kremer, Institutul „Dr. C. Cantacuzino", Laboratorul de Imunologie

25 mai — „Spectrometria de fluorescență X cu dispersie de energie" de D. Crișan, ICECHIM, Centrul de Chimie Fizică, și P. Stoian, Institutul de Cercetări Metalurgice

29 iunie — „Tehnici analitice de caracterizare ale colagenului", de L. Radu, Institutul Central de Biologie

Conferințele se vor prezenta în sala CNIT din calea Victoriei nr. 118, et. I, la orele 14⁰⁰.

scurte comunicări

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Metodă simplificată de calcul optim al refierbătoarelor coloanelor de fracționare

Metoda expusă folosește drept criteriu de optimizare suma cheltuielilor variabile C_{TV} implicate în proces, respectiv amortizarea investiției corespunzătoare refierbătorului, precum și cheltuielile cu agentul de încălzire utilizat:

$$C_{TV} = C_{AI} + C_{AG} \quad (1)$$

Cheltuielile anuale de amortizare a investiției C_{AI} sînt exprimate considerînd proporționalitatea liniară între costul refierbătorului și aria suprafeței de transfer termic A:

$$C_{AI} = R_{am}\, c_{US}\, A \quad (2)$$

unde R_{am} este rata anuală a amortizării, iar c_{US}-costul unitar al suprafeței de transfer termic. Costul unui schimbător de căldură este, uzual, proporțional cu aria suprafeței de transfer termic ridicată la o putere subunitară, însă, pentru necesitățile impuse de metoda expusă, relația de cost se consideră liniarizată pe domenii de valori ale lui A, astfel încît să nu se introducă erori importante.

Cheltuielile anuale cu agentul de încălzire sînt:

$$C_{AG} = 3600\, H\, G_A\, c_A \quad (3)$$

H fiind numărul anual de ore de funcționare, G_A — debitul agentului exprimat în kg/s, iar c_A — costul unitar al acestuia.

Considerînd că încălzirea se efectuează exclusiv pe baza căldurii latente r_A a vaporilor saturați ai agentului, se poate scrie:

$$G_A = Q/r_A \quad (4)$$

unde fluxul de căldură Q transferat în refierbător este:

$$Q = KA\,(t_A - t_f) \quad (5)$$

K fiind coeficientul total de transfer termic, t_A — temperatura agentului, respectiv temperatura de condensare a vaporilor acestuia, iar t_f — temperatura de fierbere a lichidului din blazul coloanei de fracționare.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Atît căldura latentă a agentului, cît și costul acestuia depind de temperatura sa. În consecință, s-au propus pentru respectivele mărimi următoarele ecuații de regresie:

$$c_A = c_{A1}\, t_A - c_{A2} \quad (6)$$

$$r_A = a_v - b_v\, t_A \quad (7)$$

constantele c_{A1}, c_{A2}, a_v, b_v fiind calculate prin metoda celor mai mici pătrate, pe baza datelor de costuri și, respectiv, proprietăți fizice.

Prin substituția relațiilor (2)—(7) în relația (1) rezultă:

$$C_{TV} = \frac{R_{am}\, c_{US}\, Q}{K\,(t_A - t_f)} + \frac{3600\, H\, Q\,(c_{A1}\, t_A - c_{A2})}{a_v - b_v\, t_A} \quad (8)$$

Această expresie conține ca mărimi variabile coeficientul total de transfer termic K și temperatura agentului t_A. Geometria propusă refierbătorului și regimul de temperaturi, respectiv și temperatura agentului influențează valoarea coeficientului total de transfer termic. Variația acestuia, însă, nu este foarte mare, fiind cazul unui proces cu schimbare de fază pentru ambele fluide, căruia oricum îi corespund valori ridicate ale coficienților parțiali de transfer termic. În consecință, lui K i se poate atribui o valoare rațional propusă (în funcție de natura fluidelor și caracteristicile constructive ale refierbătorului), în relația (8) rămînînd ca singură variabilă independentă temperatura agentului. Pentru determinarea valorii optime a acesteia, se anulează derivata lui C_{TV} în raport cu t_A:

$$\frac{\partial C_{TV}}{\partial t_A} = -\frac{R_{am}\, c_{US}\, Q}{K\,(t_A - t_f)^2} + \frac{3600\, H\, Q\,(c_{A1}\, a_v - c_{A2}\, b_v)}{(a_v - b_v\, t_A)^2} = 0 \quad (9)$$

Rezolvînd această ecuație se obține:

$$t_{A,\,\text{optim}} = \frac{a_v + C\, t_f}{b_v + C} \quad (10)$$

unde cu C s-a notat grupul de mărimi constante:

$$C = \sqrt{\frac{3600\, H\, K\,(c_{A1}\, a_v - c_{A2}\, b_v)}{R_{am}\, c_{US}}} \quad (11)$$

Pentru încălzirea uzuală cu abur saturat, corespunzător unei valori de catalog de prețuri [1] și valorilor relative la diferite presiuni [2], s-a obținut prin regresie $c_{A1} = 1{,}26 \cdot 10^{-3}$ lei/kg·grd și $c_{A2} = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$ lei/kg. Pe baza valorilor căldurii latente a aburului la diferite temperaturi [3] rezultă, de asemenea prin regresie, $a_v = 2{,}727 \cdot 10^6$ J/kg și $b_v = 4153{,}5$ J/kg grd.

În cele ce urmează se va arăta că atribuirea unei valori coeficientului total de transfer termic nu influențează major valoarea lui t_A ce urmează a fi calculată. Astfel, propunînd valorile uzuale: $H = 8000$ h/an; $R_{am} = 0{,}1$; $c_{US} = 6000$ lei/m² și considerînd încălzirea cu abur saturat, pentru $K = 1\,000$ W/m²·grd se obține $t_{A,\,\text{optim}} = 6{,}8 + 0{,}99\, t_f$, iar pentru $K = 800$ W/m²·grd rezultă $t_{A,\,\text{optim}} = 9{,}8 + 0{,}99\, t_f$. Deci, o variație a lui K cu 20% a modificat valoarea lui $t_{A,\,\text{optim}}$ doar cu 3°C. Pentru $K = 1000$ W/m²·grd și $t_f = 136$ °C, ponderea cheltuielilor de amortizare a investiției este doar de 6% din C_{TV}, astfel că alegerea temperaturii agentului are efecte economice mult mai importante decît căile de majorare a coeficientului total de transfer termic.

Întrucît pe orice platformă industrială chimică există întotdeauna abur la diferite temperaturi, în cazul utilizării acestuia drept agent de încălzire a refierbătoarelor coloanelor de fracționare, se poate selecta în consecință folosirea aburului disponibil la temperatura cea mai apropiată de valoarea obținută cu ajutorul relației (10).

Bibliografie

1. *** Catalog de ordine de prețuri, nr. 15, 1984.
2. RATHORE, R. N. S., van, WORMER, K., A. și POWERS, G., J., A.I. Ch. E. J., 20, nr. 3, 1974, p. 491.
3. *** „Manualul inginerului chimist", 2, Ed. Tehnică, București, ed. I, 1952.

Intrat în redacție: 23.XII.1986

IOAN N. TODEA și RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial. Corelații criteriale pentru determinarea timpului mediu de staționare

În lucrare se prezintă un scurt studiu privind corelarea factorilor ce influențează timpul mediu de staționare a fazei solide în coloana cu contact diferențial.

Dr. ing. IOAN N. TODEA, Întreprinderea Chimică — Turda.
Prof. dr. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pornind de la datele experimentale [1], se constată că timpul mediu de staționare a fazei solide în coloană depinde, în principal, de următorii parametri: diametrul particulelor (d_p), densitatea particulelor (ρ_s), pasul suprafețelor elicoidale (spirelor) (p), raza spirei (r), viteza agentului de fluidizare (v) și debitul specific al materialelor solide ($Q_{s_1} = Q_s/(r_2 - r_1)$).

Întrucît viteza de fluidizare este o mărime variabilă între viteza minimă de fluidizare, v_{mf} și viteza de antrenare v_M, ar fi indicat să se introducă raportul v/v_{mf}; deoarece intervalul $v_{mf} - v_M$ în coloanele de fluidizare cu contact dife-

rențial este mic (raportul $v_M/v_{mf} = 1{,}1-1{,}2$), în calcule se va lua valoarea critică v_{mf}.

Dependența dintre parametrii consideraţi şi timpul mediu de staţionare se poate reda sub forma unei relaţii funcţionale de tipul:

$$\overline{t} = f(d_p, \varrho_s, p, r, v, Q_{s1}, g) \quad (1)$$

În continuare, se aplică metoda analizei dimensionale după teorema „π" [2—4]. Notînd variabilele adimensionale cu literele „π" ecuaţia (1) ia forma generală:

$$\pi_1 = f(\pi_2, \pi_3, \pi_4, \ldots \pi_i) \quad (2)$$

în care grupurile adimensionale vor fi:

$$\pi_1 = \frac{g\cdot\overline{t}^2}{d_p}; \pi_2 = \frac{d_p}{p}; \pi_3 = \frac{d_p}{r}; \pi_4 = \frac{d_p\cdot g}{v^2}; \pi_5 = \frac{d_p^3\cdot\varrho_s^2\cdot g}{2} \quad (3)$$

iar ca rezultat al analizei adimensionale se obţine:

$$\frac{g\cdot\overline{t}^2}{d_p} f\left(\frac{d_p}{p}, \frac{d_p}{r}, \frac{d_p}{v^2}, \frac{d_p^3\cdot\varrho_s^2\cdot g}{Q_{s1}^2}\right) \quad (4)$$

Grupurile „π_2" şi „π_3" sînt determinate, în esenţă, de raportul a două mărimi similare, deoarece între „p" şi „r"există o strînsă legătură.

Ecuaţia (4) se poate scrie sub forma:

$$\frac{g\cdot\overline{t}^2}{d_p} = K\left(\frac{d_p}{p}\right)^a\left(\frac{d_p}{r}\right)^b\left(\frac{d_p}{v^2}\right)^c\left(\frac{d_p^3\cdot\varrho_s^2\cdot g}{Q_{s1}^2}\right)^d \quad (5)$$

unde: K, a, b, c şi d sînt constante care se determină prin metoda celor mai mici patrate din rezultatele obţinute experimental.

În relaţia (5) dependenţa:

$$\overline{T} = \frac{g\cdot\overline{t}^2}{d_p} \quad (6)$$

se defineşte drept criteriu de distribuţie a timpilor de staţionare a fazei solide.

Rapoartele:

$$\Gamma_1 = \left(\frac{d_p}{p}\right)^a \text{ şi } \Gamma_2 = \left(\frac{d_p}{r}\right)^b \quad (7)$$

reprezintă criterii geometrice; criteriul:

$$\left(\frac{d_p\cdot g}{v^2}\right)^c = \left(\frac{v^2}{d_p\cdot g}\right)^{-c} = Fr_p \quad (8)$$

este criteriul Froude pentru particulă; iar grupul adimensional:

$$W = \left(\frac{d_p^3\cdot\varrho_s^2\cdot g}{Q_{s1}^2}\right)^d \quad (9)$$

este un criteriu de capacitate.

În relaţiile (5—9) toate mărimile se exprimă în sistemul internaţional.

Din prelucrarea a 174 de date experimentale pentru mărimile din relaţia (5) pentru trei categorii de materiale diferite între ele ca formă, dimensiuni şi densitate: nisip, polietilenă electrocorindon şi pentru trei suprafeţe elicoidale cu $p_1 = 100$ mm $p_2 = 70$ mm, $p_3 = 40$ mm, se obţin următoarele valori ale constantelor:

$$a = 4{,}6;\ b = 2{,}04;\ c = 0{,}125;\ d = 0{,}41;$$

$$K = 9{,}7\cdot 10^{15} \quad (10)$$

Introducînd aceste valori în relaţia (5) se obţine:

$$\overline{T} = 9{,}7\cdot 10^{15}\ (\Gamma_1)^{4{,}6}\ (\Gamma_2)^{-2{,}04}\ (Fr_p)^{-0{,}125}\ (W)^{0{,}41} \quad (11)$$

$$\frac{g\cdot\overline{t}^2}{d_p} = 7{,}7\cdot 10^{14}\left(\frac{d_p}{p}\right)^{4{,}16}\left(\frac{d_p}{r}\right)^{-1{,}848}\left(\frac{d_p\cdot g}{v^2}\right)^{+0{,}044}\left(\frac{d_p^3\cdot\varrho_s^2\cdot g}{Q_{s1}^2}\right)^{-0{,}0005} \quad (12)$$

sau:

$$T = 0{,}77\cdot 10^{15}\ (\Gamma_1)^{4{,}16}\ (\Gamma_2)^{-1{,}848}\ (Fr_p)^{-0{,}044}\ (W)^{-0{,}0005} \quad (13)$$

Se menţionează că relaţia (11) dă rezultate în limite destul de largi pentru o oarecare categorie de material. De aceea, pentru restrîngerea limitelor de încredere a valorilor obţinute, relaţia (5) trebuie să se prelucreze independent în cazul fiecărui tip de material solid.

Astfel, luînd datele experimentale obţinute numai pentru nisip (90 de date), valorile constantelor în acest caz particular duc la următoarea expresie de calcul al timpului mediu de staţionare (12).

Domeniul de variaţie a variabilelor care influenţează timpul mediu de staţionare pentru granule de nisip şi care delimitează valabilitatea ecuaţiei obţinute este:

$d_p = (0{,}16-0{,}4)\cdot 10^{-3}$ m; $v_{mf} = 1{,}0-2{,}0$ m/s; $p = 0{,}04-0{,}1$ m; $Q_{s1} = 0{,}025-2{,}5$ kg/m.s.

Eroarea de calcul al timpului mediu de staţionare cu relaţia (13) se situează între ± 20%.

Din relaţiile (11—13), se constată că ponderea de influenţă asupra timpului mediu de staţionare o prezintă criteriile geometrice Γ_1 şi Γ_2. Diametrul particulelor, pasul suprafeţelor elicoidale şi raza spirelor determină modificări esenţiale în valorile timpilor de staţionare a solidului în coloanele de fluidizare cu contact diferenţial.

Criteriile Fr_p şi W — conţinînd viteza agentului de fluidizare şi debitul de alimentare cu material solid, au influenţă mică asupra timpului mediu de staţionare.

Bibliografie

1. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. chim. (Bucureşti) 36, nr. 8, 1985, p. 739
2. TUDOSE, R. Z. ş.a. „Procese, operaţii, utilaje, în industria chimică" Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
3. BENNETT, C. O. şi MYERS, J. E. „Momentum, Heat and Transfer". New York, Mc Graw — Hill, 1962.
4. BRATU, E. A. „Operaţii şi utilaje în industria chimică", 1, şi 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.

Intrat în redacţie: 17.VI.1986

ELENA DIACU şi FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ

Oxidarea anodică a amalgamului de nichel în prezenţa cisteinei

Dizolvarea anodică a nichelului din amalgam conduce, de obicei, la apariţia mai multor picuri voltametrice, această comportare fiind explicată prin formarea de compuşi intermetalici [1]. De aceea, în determinarea nichelului prin voltametrie inversă se preferă concentrarea adsorbtivă [2, 3].

În cadrul unor studii voltametrice asupra reducerii catalitice a hidrogenului şi a nichelului în prezenţa cisteinei, s-a constatat că aceasta influenţează în mod semnificativ şi dizolvarea anodică a nichelului. Acest efect este ilustrat de voltamogramele din figura 1, obţinute cu ajutorul unui electrod-picătură de mercur statică. În absenţa cisteinei (curba *1*) se observă picul catodic al

Dr. chim. ELENA DIACU şi dr. ing. FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

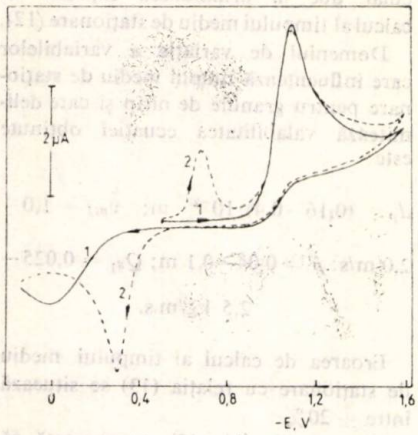


Fig 1. Voltamograme ciclice pentru soluţii conţinînd (*1*) 0,2 mM $NiCl_2$: (*2*) + 5 μM cisteină. Electrolit-suport: 0,025 M CH_3COONa, 0,025 M Na_2HPO_4, *p*H = 6,5 (ajustat cu $HClO_4$). Viteza de baleiaj, 4 V/min; suprafaţa electrodului, 2,64 m². Electrod de referinţă, E.C.S.

nichelului (la —1,10 V) şi un pic anodic larg, avînd maximul situat la circa —0,01 V. Urmele de cisteină deplasează procesul anodic la potenţiale mai negative, iar picul respectiv devine mai îngust (curba *2*). De asemenea, apare un nou pic catodic, la —0,7 V, datorat reducerii catalitice a nichelului [4].

Picul anodic de pe curba *2* nu poate fi atribuit oxidării mercurului cu formare de cisteinat, deoarece acest proces generează un pic semnificativ la concentraţii mult mai mari ale cisteinei, iar potenţialul său (—0,27 V) nu este influenţat de ionul de nichel.

Cu creşterea concentraţiei cisteinei, înălţimea picului anodic creşte, iar poziţia lui se deplasează spre valori mai negative ale potenţialului. Un efect analog se observă atunci cînd *p*H-ul variază de la 2 la 6, dar creşterea *p*H-ului peste această limită produce efecte contrare.

Curentul picului anodic creşte liniar cu logaritmul concentraţiei ionului de nichel. Pe de altă parte, dacă se realizează acumularea nichelului prin depunere catodică la diverse potenţiale, se observă că picul anodic creşte dacă potenţialul de depunere este mai negativ. Totuşi, nici concentraţia nichelului în soluţie, nici potenţialul de depunere nu influenţează poziţia picului anodic.

Îmbătrînirea depozitului de nichel are drept urmare scăderea înălţimii picului anodic. Ţinînd cont de comportarea în timp a nichelului depus pe electrozi de mercur [5], rezultă că efectul îmbătrînirii constă în inactivarea amalgamului prin cristalizarea lentă a unui compus Ni-Hg.

Determinări culometrice au arătat că în prezenţa cisteinei se măreşte cantitatea de nichel depusă în cursul baleiajului catodic, datorită procesului de reducere catalitică. Raportul dintre cantitatea de electricitate corespunzătoare depunerii catodice şi cea corespunzătoare dizolvării anodice este subunitar, datorită inactivării parţiale a nichelului depus. Acest raport nu depinde, însă, de prezenţa sau absenţa cisteinei.

Datele culometrice indică absenţa unor influenţe ale cisteinei asupra proprietăţilor depozitului de nichel. Cisteina intervine, însă, în desfăşurarea oxidării anodice. Faptul că influenţa ei se manifestă la concentraţii mult mai mici ca cea a nichelului arată că cisteina are rol de catalizator. Efectul catalitic al cisteinei este probabil corelat cu adsorbţia puternică a acestui compus la potenţiale mai mari ca —0,6 V [4]. Se poate presupune că moleculele de cisteină adsorbite interacţionează puternic cu atomii de nichel, modificînd energia orbitalilor *d*. În acest fel se facilitează tranziţia de la starea de atom neutru la starea de ion solvatat. Se confirmă astfel existenţa unor complecşi Ni(O) — cisteină relativ stabili, astfel de complecşi fiind, de asemenea, implicaţi în reducerea catalitică a hidrogenului [6].

Influenţa catalitică a cisteinei permite mărirea sensibilităţii în determinarea nichelului prin voltametrie inversă. În plus, potenţialul picului anodic poate fi modificat în mod controlat prin varierea concentraţiei cisteinei, evitîndu-se astfel unele eventuale interferenţe.

Bibliografie

1. VYDRA, F., STULIK, K. şi JULÁKOVA, E., „Inversionnaya voltamperometriya", Mir. Moskva, 1980, p. 253.
2. PIHLAR, B., VALENTA, P. şi NÜRNBERG, H. W., Fresenius Z. Anal. Chem., **307**, 1981, p. 337.
3. MEYER, A. şi NEEB, R., Fresenius Z. Anal. Chem., **315**, 1983, p. 118.
4. BĂNICĂ, F. G. şi CĂLUŞARU, A., J. Electroanal. Chem., **145**, 1983, p. 389.
5. ZUTIC, V., BATEL, R. şi CHEVALET, J., J. Electroanal. Chem., **105**, 1979, p. 115.
6. CĂLUŞARU, A. „Electrodeposition of Metal Powders", Elservier, Amsterdam, 1979, p. 212.

Intrat în redacţie: 11.III.1987

recenzii

*** Structure Reports — 1984. **Structuri cristaline** — 1984. Volumul 51A: Compuşi metalici şi anorganici. Editori: G. Ferguson şi J. Trotter. D. Reidel Publ. Company, Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokyo, 1987, 384 pag.

Volumul 51A din seria **Structure Reports** continuă descrierea succintă şi critică a unor structuri cristaline publicate în revistele de specialitate în 1984. Ca şi volumele anterioare, subseria A este dedicată compuşilor metalici şi anorganici. Întrucît în acest volum sînt rezumate structurile a aproape 1 000 de compuşi (în cea mai mare parte noi), clasificarea lor unitară s-a dovedit, ca şi în volumele precedente, dificilă. Compuşii metalici sînt ordonaţi aproximativ în ordinea alfabetică a primului element (secţiunea I). Compuşii anorganici (secţiunea II) sînt aranjaţi în următoarea ordine aproximativă: elemente, hidruri, carbonili, compuşi cu P, N şi S, N, halogenuri, cianuri, oxizi, oxizi dubli şi tripli (titanaţi, vanadaţi, niobaţi, tantalaţi, cromaţi, molibdaţi, wolframaţi, manganaţi, rhenaţi, feraţi, rutenaţi, cobaltaţi, zincaţi), hidroxizi, sulfuri, boraţi, carbonaţi, azotiţi, azotaţi, fosfiţi, fosfaţi, arsenaţi, sulfaţi, perclorati, iodaţi, silicaţi, minerale silicatice (inclusiv zeoliţi). Pentru găsirea structurii unui anumit compus de interes, cititorul este însă îndrumat să apeleze — în cazul ambelor secţiuni — la indicele de denumiri sau la cel de formule.

Întreaga serie se înscrie printre cele mai utile lucrări în chimia structurală a stării cristaline. În afară de calitatea excepţională a rezultatelor lucrărilor trecute în revistă (cuprinzînd figurile cele mai reprezentative, dispunerea unităţilor structurale componente, principalele distanţe interatomice şi unghiuri între legături), trebuie subliniată promptitudinea cu care această serie acoperă structurile cristaline nou elucidate.

A. BUTUCELEA

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Volumul îngrășămintelor chimice în prevederile celui de-al 12-lea plan cincinal al U.R.S.S.

În anul 1986, producția de îngrășăminte chimice din U.R.S.S. a fost de 34,7 mil. t ș.a., cu 5% mai mult decît în anul 1985; anul 1986 a fost primul din cel de-al 12-lea plan cincinal (1986—1990) care prevede, pe total, o creștere cu 27% a producției, comparativ cu planul cincinal anterior. O mare parte din creșterea aceasta se va obține pe seama creșterii productivității actualelor instalații de îngrășăminte chimice. În ansamblul producției de îngrășăminte chimice, principala creștere o va cunoaște volumul producției de îngrășăminte chimice lichide: acestea se caracterizează prin costuri de producție scăzute și posibilitatea aplicării mecanizate în agricultură. În tipologia, îngrășămintelor chimice lichide, vor predomina cele azotoase.

Problema principală de asigurare cu îngrășăminte chimice a agriculturii sovietice este constanta reducere a potențialului de P_2O_5 în zăcămintele din Peninsula Kola. Noile rezerve, localizate la Kara Tau (Kazahstan) vor asigura o producție de 34/40 mil. t/an minereu extras, la nivelul anului 1990, comparativ cu 9/11 mil. t/an cît se extrage în prezent.

Concentrația în substanță activă (s.a.) a îngrășămintelor chimice a crescut, de la 39% în anul 1980 la 42% în 1985; creșterea este urmărită, în continuare, pentru avantajele ce le prezintă pentru economia transportului, depozitării și aplicării.

Fertilizer International, nr. 248, 1 apr. 1987, p. 7.

G.M.

Evoluții în gradul de utilizare a capacității de fabricație în industria îngrășămintelor fosfatice din S.U.A.

În ultimii 10 ani, S.U.A. a pierdut locul de lider mondial în domeniul comerțului cu îngrășăminte chimice fosfatice, fiind întrecută, în prezent, de țări ca Maroc, Tunisia, Iordania. Expansiunea producției din țările posesoare de resurse naturale a favorizat apariția unei supraoferte de produse, în timp ce cererea, în cele mai multe țări, a rămas constantă pentru asemenea tipuri de îngrășăminte chimice. Pentru condițiile din S.U.A. se acceptă ideea, că sînt necesare măsuri de a pune în concordanță producția cu consumul de îngrășăminte chimice fosfatice. Vulnerabilitatea industriei fosfatice din S.U.A. la fluctuațiile de conjunctură a pieței mondiale se datorează, în principal, faptului că această industrie este formată din întreprinderi de mari dimensiuni, particulare, lipsite deci de ajutorul financiar al statului. Aceste întreprinderi trebuie să publice trimestrial un raport asupra bugetului lor, fiind nevoite să raporteze profit: în momentul în care raportează pierderi nu-și mai pot continua activitatea industrială, statul neintervenind cu subsidii ca în țările în curs de dezvoltare care și-au construit instalații de fabricat îngrășăminte fosfatice. Scăderea prețului rocii fosfatice în cea de-a doua jumătate a deceniului '70, chiar în condițiile majorării de 4 ori a prețului țițeiului, a încurajat unele firme să-și lărgească capacitățile de producție (precum Allied Chemical, Amax, American Cyanamid, Gardinier, Texagulf, W. R. Grace) pentru îngrășăminte fosfatice, creîndu-se, în consecință, o capacitate suplimentară de fabricație: dacă în anii 1976/1977 și 1977/1978 capacitatea de producție pentru acidul fosforic a crescut cu numai 2,8%, respectiv, 0,6%, în 1978/1979 și 1979/1980 creșterile au fost de 7 și 6%, iar în 1980/1981 de 4%.

Cantitativ, în 5 ani, între 1976/1977 și 1982/1983, capacitatea de producție pentru acidul fosforic din S.U.A. a crescut cu 2 mil. t/an (ca P_2O_5) sau cu 25%, ajungînd la 10,2 mil. t/an.

Producția de acid fosforic a urmat aceeași tendință, crescînd rapid între 1977 și 1980, sau de la 7,3 la 9,2 mil. t/an P_2O_5. Consumul intern de acid fosforic necesar fabricării îngrășămintelor complexe a crescut cu 2,1 mil. t P_2O_5 între 1975 și 1980, din care numai creșterea consumului de DAP s-a majorat cu 467 mii t/an P_2O_5.

Creșterea capacității de fabricație, a producției și consumului de îngrășăminte chimice din S.U.A. a fost și în concordanță cu creșterea exportului de cereale și cu creșterea exportului de îngrășăminte chimice fosfatice: în perioada 1975—1981, exportul de acid fosforic a crescut de la 783 mii t P_2O_5 la peste 1 mil. t P_2O_5. Exportul de DAP, în aceeași perioadă, s-a majorat de la 1,8 la 2,3 mil. t P_2O_5. Cu toată această situație bună a exportului, atenția producătorilor de îngrășăminte fosfatice a rămas îndreptată către piață internă. După anul 1980, piața îngrășămintelor chimice fosfatice s-a schimbat, modificîndu-se și scenariile de export. Vînzările pe piața internă au devenit fluctuante din cauza presiunii exercitate asupra fermierilor de pierderea competitivității pe piața externă a cerealelor și de planul guvernului S.U.A. de reducere a suprafețelor cultivate, plan inițiat în anul 1982, ca urmare a surplusului înregistrat la cantitățile de cereale. Astfel, față de un consum de vîrf de 2,2, mil. t P_2O_5 în anul 1978, consumul de DAP din S.U.A. a rămas la nivelul de 1,5 mil. t/an, în toată perioada anilor '80, nivelul minim fiind atins în 1982 de 1,2 mil. t P_2O_5.

Consumul intern de acid fosforic utilizat la obținerea îngrășămintelor fosfatice s-a redus liniar pînă în prezent, cu excepția unui vîrf în anul 1984, cînd au fost folosite 8,4 mil t P_2O_5.

În această perioadă, pe piața mondială, și-au făcut apariția numeroși producători de rocă fosfatică, acid fosforic și îngrășăminte fosfatice, ca urmare a valorificării resurselor naturale proprii acestora, a integrării verticale a fabricației și beneficiind și de ajutoare guvernamentale pentru susținerea industriei de îngrășăminte fosfatice. Au apărut forme noi de comerț pe piața mondială, precum comerțul în contrapartidă, aranjamente guvernamentale etc. forme neuzuale pe piața S.U.A. Nu trebuie neglijați nici factorii geografici pe traseul producători-consumatori de îngrășăminte chimice, care au favorizat industria din țările Europei Occidentale. Ca urmare a acestor factori, ponderea S.U.A. în exportul mondial de acid fosforic a scăzut de la 37% în anul 1981, la 31% în anul 1985. În cazul rocii fosfatice, ponderea exportului S.U.A. în comerțul mondial a scăzut de la 26 la 22% în perioada 1980—1985; în același timp, însă, Marocul și-a crescut ponderea sa la 30%, în ciuda declinului înregistrat în comerțul cu rocă fosfatică pe piața mondială. La declinul producției de îngrășăminte fosfatice din S.U.A. a contribuit conjunctura pieței mondiale și evoluția calității rocii fosfatice proprii. Rezervele de rocă fosfatică sînt concentrate în zona Florida; rocile de calitate superioară, ușor de exploatat și de prelucrat ulterior și-au diminuat volumul, lipsind producătorii de îngrășăminte fosfatice de avantajul unui cost mai redus de fabricație. Costurile de exploatare a rocii fosfatice și a prelucrării ei au crescut și ca urmare a cheltuielilor suplimentare necesare protecției mediului înconjurător.

La începutul anului 1987 situația totalului capacității de producție pentru îngrășăminte fosfatice, tip DAP era conformă cu datele din tabelul 1.

Firmele ce nu mai obțin beneficiu din fabricarea îngrășămintelor chimice fosfatice își vînd instalațiile, își diversifică profilul de fabricație, îndreptîndu-se spre produse care nu sînt supuse unui ciclu de consum. Capacitatea inactivă a instalațiilor de acid fosforic (tabelul 2) reprezenta, în ianuarie 1987,

Tabelul 1

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE PENTRU DAP ÎN S.U.A., ÎN ANUL 1987

Firma	Amplasament	Capacitatea, mii t P_2O_5
Agrico Chemical	Ft. Madison, Io.	330
CF Industries	Bartow, Flo.	280
CF Industries	Bartow, Flo.	315
Farmland	Bartow, Flo.	225
Kerley Industries	Pasadena	55
Occidental	White Springs	368
Occidental	White Springs	165
Texagulf	Lea Creek	218
TOTAL		1 864

1,8 mil. t/an P_2O_5 ca DAP şi 2,1 mil. t/an P_2O_5 ca acid fosforic; reprezentînd 29 şi 20% din totalul capacităţii instalate de DAP şi, respectiv, acid fosforic.

Tabelul 2

INSTALAŢII INACTIVE ÎN S.U.A. PENTRU PRODUCEREA ACIDULUI FOSFORIC, LA 30 IANUARIE 1987

Firma	Localitatea	Capacitatea inactivă, mii t/an P_2O_5
Agrico Chemical Co.	Ft. Madison Io.	172
CF Industries Inc.	Bartow, Flo.	235
CF Industries Inc.	Bartow Flo.	390
CF Industries Inc.	Plant City, Flo.	395
CF Industries Inc.	Plant City, Flo.	240
Farmland Industries	Bartow, Flo.	268
Farmland Industries	Bartow, Flo.	322
J.R. Simplet & Co	Helm, Calif.	37
Kerley Industries	Pasadena, Tx.	90
USS Agrichemicals Inc.	Bartow, Flo.	80
TOTAL		2 235

Perspectiva industriei de îngrăşăminte chimice fosfatice nu este optimistă pentru S.U.A.; se apreciază că numai 4—5 firme mari vor rămîne viabile pe piaţa acestor tipuri de produse, la nivelul anului 1990, producţia fiind destinată aproape în întregime consumului intern.

Phosphorus & Potassium, nr. 148, mart. apr. 1987, p. 19.

G.M.

Evoluţii ale consumului de îngrăşăminte chimice

Sînt evidente unele caracteristici ale consumului de îngrăşăminte chimice în ţări reprezentative pentru dezvoltarea economică, pentru atenţia acordată mediului înconjurător şi pentru politicile existente în domeniul producţiei agricole. În general, în ţările dezvoltate economic, se constată o diminuare a cantităţilor de îngrăşăminte chimice aplicate în agricultură, şi adaptarea compoziţiei îngrăşămintelor chimice la nevoile stricte ale solului şi recoltei. Astfel:

— *în Franţa*, consumul de îngrăşăminte chimice a scăzut cu 1,4% în anul 1985/1986, continuînd tendinţa din anul anterior, cînd scăderea a fost de 0,9%. Declinul consumului este mai accentuat în cazul îngrăşămintelor chimice fosfatice, acesta fiind de 7,2%, conform datelor din tabelul 1.

Tabelul 1

CONSUMUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE ÎN FRANŢA, mil. t.

Îngrăşăminte chimice:	1984/1985	1985/1986	Modificare ±
— azotoase	2 337	2 400	+1,0
— fosfatice	1 580	1 466	—7,2
— potasice	1 863	1 821	—2,2
Total îngrăşăminte chimice	5 780	5 696	—1,4

Consumul de îngrăşăminte chimice cu azot a atins un nivel maxim de 84 kg/ha în 1985/1986; principala creştere fiind înregistrată de uree, al cărei consum a crescut cu 45%, ajungînd la 221 000 t în 1984/1985 (substanţă activă). În aceeaşi perioadă, consumul de uree de provenienţă franceză a scăzut cu 20%.

Preţul scăzut al ureei este principalul motiv al creşterii consumului de uree în perioada 1985/1986 (tabelul 2).

Consumul de azotat de amoniu a crescut cu 2,8% ajungînd la 1,045 mil. t N; îngrăşămintele chimice mixte cunosc, însă, o reducere a consumului cu 5,7%.

Tabelul 2

CONSUMUL DE UREE ÎN FRANŢA, kg/ha s.a.

Tipul îngrăşămîntului	1984/1985	1985/1986
—azotoase	81	84
— fosfatice	55	51
— potasice	65	63
TOTAL	201	198

Se consideră că la nivelul de consum la care se situează agricultura din Franţa, îngrăşămintele pe bază de P_2O_5 reprezintă minimul de s.a. ce poate fi aplicat solului, după care începe epuizarea acestuia în P_2O_5.

— *în Anglia*, consumul de îngrăşăminte chimice a scăzut cu 2,2% în 1985/1986, comparativ cu 1984/1985. Cea mai mare reducere au cunoscut-o îngrăşămintele chimice fosfatice (tabelul 3) al căror consum s-a diminuat cu 7,5%.

Tabelul 3

CONSUMUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE ÎN ANGLIA mii.. t s. a.

Tipul îngrăşămîntului	1984/1985	1985/1986	Modificare ±
— azotoase	1,580	1,572	—0,5
— fosfatice	0,469	0,434	—7,5
— potasice	0,541	0,510	—5,5
TOTAL	2,590	2,516	—2,9

Declinul consumului de îngrăşăminte chimice din Anglia pare să reflecte politica guvernului faţă de fermieri: şi în anul 1984/1985, consumul a fost mai mic cu 2% decît în anul anterior.

În culturile de cereale şi pe pajiştile pentru fîn, fermierii au consumat, în anul 1985/1986, 131 kg/ha îngrăşăminte chimice cu N, 40 kg/ha îngrăşăminte fosfatice şi 47 kg/ha îngrăşăminte potasice. Consumul de substanţe fertilizante chimice pe bază de N a scăzut la culturile de grîu (de la 190 kg/ha în 1984/1985 la 184 kg/ha în 1985/1986), roşii (tomate) (de la 189 la 182 kg/ha în aceeaşi perioadă) şi rapiţă (de la 268 la 257kg/ha) şi a crescut, în acelaşi timp, la orzul de toamnă (barley winter) de la 144 la 150 kg/ha. După anul 1980, preţul îngrăşămintelor chimice a crescut mai puţin decît indicele de inflaţie: Ministerul Agriculturii apreciază că, din anul 1985 pînă în prezent, preţul îngrăşămintelor chimice a scăzut, pe total, cu 16%.

— *în R. P. Chineză*, producţia de îngrăşăminte chimice se aşteaptă să ajungă la 72 mil. t în anul 1987; de menţionat că, anul trecut, producţia a fost de 66—67 mil. t. În legătură cu această producţie se preconizează ca producţia de cereale a R. P. Chineze să ajungă la 400 mil. t în anul 1987, puţin sub sarcina planificată de 407 mil. t fixată pentru acest an. Preţul îngrăşămintelor chimice a crescut, fapt ce a determinat să fie extinse culturile mai scumpe (fructe, dovleci etc.) ale căror preţuri acoperă preţul majorat al îngrăşămintelor chimice. Importul îngrăşămintelor chimice va creşte în anul 1987 la 5,1 mil. t sau cu 32,9% mai puţin decît s-a importat în anul 1985: pe tipuri de îngrăşăminte chimice, importul pe anul 1987 va avea structura similară cu cea redată în tabelele 4—6.

— *în ţările Comunităţii Economice Europene* a fost prezentat un plan de reducere a consumului de îngrăşăminte chimice azotoase. Planul a fost prezentat de către Comisia Europeană cu sediul la Bruxelles şi a fost difuzat membrilor guvernelor ţărilor membre C.E.E. Aceasta prezintă cea mai severă propunere de reducere a cantităţii de îngrăşăminte chimice azotoase făcută pînă acum.

Tabelul 4

CONTRACTE PENTRU IMPORTUL UREEI ÎN R. P. CHINEZĂ, ÎN ANUL 1987

Exportator, ţara	Cantitatea de uree importată, mii t	Preţ, condiţii c & f, dolari/t
Igsas — Turcia	20	...
Union Oil — S.U.A.	35	...
PIC — Kuwait	400	89
Arabia Saudită	200	89
U.R.S.S.	1 100	89/90
România	700	acord guvernamental
Fertilizer-Abu Dhabi	150	94
Qatar	200	96
Alţii	600	89/90
TOTAL	3 405	

Tabelul 5

CONTRACTE PENTRU IMPORTUL ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE MIXTE DE CĂTRE R. P. CHINEZĂ ÎN ANUL 1987

Exportator	Volumul importat, mii t	Tipul produsului	Preţul, f.o.b. ambalat, dolari/t
Philphos	25	15—15—15	...
Complex	230—250	15—15—15 (S)	145—148
Norsk Hidro	110	15—15—15 (S)	145—148
Superfos	60—80	15—15—15 (S)	145—148
Kemira	40	15—15—15 (S)	145—148
R.P.Ungaria	50	15—15—15	acord guvernamental
Superfos	50	15—15—15 (S)	165—170
Complex	90	15—15—15 (S)	160—170
TOTAL	645—685		

Tabelul 6

CONTRACTE PENTRU IMPORTUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DE CĂTRE R. P. CHINEZĂ ÎN ANUL 1987

Exportator	Volumul importului, mii t	Sortiment	Preţ, f.o.b., dolari/t
Canpotex	610	KCl	61
Coposa-Spania	50	KCl	...
APC-Iordania	250	KCl	...
Kali Export	105	K_2SO_4	160—170
Sumitomo	10	K_2SO_4	150—155
Mitsui	5	K_2SO_4	150—155

Zonele geografice în care se propune interzicerea utilizării îngrăşămintelor chimice azotoase includ unele părţi din teritoriul francez olandez şi danez; aceste zone sînt caracterizate printr-un nivel ridicat al concentraţiei nitraţilor în apa potabilă, concentraţie ce depăşeşte limita impusă prin standarde în ţările C.E.E.

Propunerile Comisiei Europene se înscriu în cadrul celei de-al 4-lea Program de acţiune pentru mediul înconjurător (1987—1992), aprobat de Consiliul de Miniştri în luna martie 1987; în acest Program se cere să se acorde prioritate controlului consumului de îngrăşăminte chimice azotoase acelor zone unde nivelul nitriţilor în apă potabilă este ridicat. În anul 1980, C.E.E. a adoptat ca directivă o concentraţie maximă admisibilă a nitraţilor în apa potabilă de 50 mg/l NO_3^-.

Guvernul englez nu se arată a fi de acord cu măsurile propuse de Comisia Europeană, el susţinînd ca limită maximă, concentraţia de 80 mg/l NO_3^-.

Fertilizer International, nr. 247, mart. 1987, p. 8, şi nr. 248, apr. 1987, p. 2.

G.M.

Instalaţie de gazeificare a cărbunilor în R.P. Chineză

La Beijing s-a trecut la realizarea unui plan ce prevede renovarea sistemului de alimentare cu gaz combustibil provenit din cărbune a capitalei ţării. Planul preconizează un adaos de 1,5 mil m^3/zi gaze combustibile, debitul de gaz fiind urmare a modernizării cuptoarelor de gazeificare a cărbunilor de la Beijing Coking Chemicals Plant. Tehnologia şi echipamentul ce urmează a fi importate includ şi fazele de desulfurare şi decianozare a gazului, folosindu-se, pentru aceste operaţii spălarea cu apă amoniacală a gazelor combustibile. Printre produsele finale ale procesului de gazeificare, se enumeră acidul sulfuric şi amoniacul.

Sulphur, nr. 189, mart. apr. 1987, p. 17.

G.M.

Metode de distribuire a îngrăşămintelor chimice către fermieri

Industriile care lucrează pentru agricultură din America de Nord şi Europa diferă între ele din motive geografice şi istorice: o ilustrare a acestei diferenţieri o prezintă cazul distribuirii îngrăşămintelor chimice către fermieri.

În Anglia, de pildă, livrările de îngrăşăminte chimice ambalate rămîn cea mai importantă metodă de distribuire, reprezentînd 92% din totalul consumului înregistrat în anul 1985. În S.U.A. în schimb, vînzările de îngrăşăminte chimice ambalate reprezintă numai 10% din total; situaţia este inversă în cazul îngrăşămintelor chimice distribuite în vrac (tabelul 1).

Un model similar poate fi descris şi pentru îngrăşămintele lichide, inclusiv amoniacul anhidru, care reprezintă 38% din total în S.U.A., faţă de 5% în Anglia.

Printre cauzele care determină această diferenţiere este menţionată structura agriculturii şi, în special, suprafaţa medie a unei ferme: în S.U.A. de 440 ha, în Anglia aproape la jumătatea acesteia. Trebuie ţinut seama şi de diferenţele în sistemul de marketing pentru îngrăşămintele chimice şi de infrastructura existentă pentru distribuţia lor.

Tabelul 1

FORME DE DISTRIBUIRE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE ÎN ANGLIA ȘI S.U.A. ÎN ANUL 1985, % DIN TOTAL

Forma de distribuire a îngrășămintelor chimice	Anglia	S.U.A.
— saci de 50 kg	65	10
— saci de 500 kg	16	—
— saci de 750 kg	7	—
— saci de 1 000 kg	4	—
— vrac	3	51
— lichide	5	28
— NH_3 anhidru	—	11

În S.U.A., fabricanții de îngrășăminte chimice și fermierii sînt legați prin 13 000 de centre de amestecare în vrac a îngrășămintelor chimice solide, de amestecare a îngrășămintelor chimice lichide, de instalații de granulare și de depozite. Acest sistem impune producătorilor de îngrășăminte chimice să fabrice și să livreze și semifabricate de tipul NH_3, acid fosforic, DAP și TSP, săruri de potasiu care, amestecate, răspund cerințelor fermierilor individuali.

Produsul finit, astfel preparat, este depozitat pentru o scurtă perioadă de timp, înainte de a fi vîndut fermierilor locali: de cele mai multe ori, ambalarea în saci nu mai este necesară din motive de depozitare și transport. Așa se explică scăderea consumului de îngrășăminte chimice ambalate; ponderea acestora în totalul îngrășămintelor chimice a scăzut de la 51% în anul 1965 la mai puțin de 10% în 1985. În schimb, îngrășămintele chimice în vrac și-au crescut ponderea de la 31 la 51%, în aceeași perioadă.

Se estimează o scădere, în continuare, a consumului de îngrășăminte chimice ambalate, care ar putea ajunge la 8—9% din totalul consumului: vor rămîne a fi ambalate anumite sorturi cerute de micii fermieri și în aplicația aeriană a acestora. Trebuie menționată existența unei infrastructuri foarte dezvoltate pentru distribuția și aplicarea amoniacului anhidru. Acest sistem de distribuție și aplicare a îngrășămintelor lichide permite obținerea de economii substanțiale, evitîndu-se operațiile de granulare și de manipulare la furnizor, iar, la consumator, cheltuielile de aplicare sînt reduse.

Aceste avantaje fac ca ponderea îngrășămintelor lichide în totalul consumului din S.U.A. să crească de la 17 la 39% între 1965 și 1985. În Marea Britanie, produsul dominant în gama îngrășămintelor chimice îl constituie azotatul de amoniu. Din motive de siguranță, acesta trebuie ambalat spre a fi ferit de contaminare cu substanțe organice ce ar putea provoca explozia. Industria a investit masiv în instalații de ambalare, în vehicularea îngrășămintelor chimice ambalate, ajungîndu-se ca, numai cu 5 ani în urmă, ambalajele de 50 kg să fie aproape universal acceptate. Ulterior, în locul sacilor de 50 kg, fixați prin folie de polietilenă contractibilă pe paleți mobili, s-a ajuns la ambalaje de 1 t, care au cîștigat un segment semnificativ pe piață; acest tip de ambalaj îmbină, parțial, avantajele îngrășămintelor chimice în vrac cu ale celor ambalate.

Alt factor care a contribuit la popularitatea îngrășămintelor chimice ambalate este lipsa sectorului de semiindustrializare a lor în Marea Britanie.

În Marea Britanie, industria de fabricare a îngrășămintelor chimice este dominată de 3 firme mari: I.C.I., Norsk Hydro și UKF Fertilizers care, împreună, asigură 86% din cererea de îngrășăminte chimice cu N a pieței și 77% din producția de îngrășăminte chimice mixte. Aceste firme mari asigură o gamă largă de sortimente care sînt expediate — ca produse finite — direct către fermieri. Vînzările în vrac — răspîndite în estul Angliei — reprezintă pentru piața internă numai 3% din vînzări.

Nitrogen, nr. 166, mart. apr. 1987, p. 6.

G.M.

Folosirea ureei supragranulate în culturile de orez

Ureea supragranulată (USG) reprezintă rezultatul activității de cercetare comune între specialiștii firmelor IFDC și IRRI din S.U.A. și firme de profil din țările cultivatoare de orez din Asia.

Cînd particulele mari de uree sînt folosite prin imersare în sol la 7—10 cm sub suprafața solului în culturile de orez, recolta poate crește cu 30% comparativ cu cea în care doza echivalentă de azot a fost aplicată cu îngrășăminte condiționate convențional.

Cercetările efectuate în cadrul celor două instituții din S.U.A. au arătat că volatilizarea amoniacului este principala cale de de pierdere a N din uree, atunci cînd aceasta este folosită în culturile de orez sub apă.

Cheia utilizării eficiente a îngrășămintelor cu azot este să se păstreze concentrația amoniacului în apa de cultură la cel mai jos nivel posibil. Inginerii și oamenii de știință de la firma IFDC au utilizat 3 metode pentru a realiza acest deziderat. și anume: acoperirea îngrășămintelor chimice cu un agent de dizolvare lentă a substanței active în apa de cultură, tratarea ureei cu un inhibitor pentru a îngreuia descompunerea acesteia și plasarea adîncă în sol a USG. Această ultimă tehnică este cea mai nimerită pentru potențialul ridicat de creștere a producției agricole și de scădere a cantității de îngrășăminte chimice consumate.

Eforturile celor ce lucrează în domeniul condiționării ureei ca USG sînt îndreptate spre găsirea tehnicii celei mai eficiente pentru condiționare.

Cu o doză aplicată de 30—90 kg N/ha, ureea sub formă de USG, sporul de recoltă la orez a fost de 300—1 000 kg/ha, ceea ce revine la 16—45 dolari/ha, ca profit net.

În R. P. Chineză, au fost realizate instalații locale, simple, pentru condiționarea ureei ca USG, instalațiile avînd capacități unitare de 200—250 kg/h.

Instalațiile moderne de brichetare devin economice la capacități de 450—550 mii t/an, dar o asemenea cantitate de produs este foarte greu de desfăcut pe piață.

Farm. Chemical International, 1, nr. 3, 1987, p. 52.

G.M.

• tehnico-științifice

Dezvoltări și îmbunătățiri în tehnica filtrării tip UCEGO

În producția acidului fosforic, este foarte importantă proiectarea fazei de filtrare, de la separarea acidului fosforic de reziduul solid, din amestecul de reacție. Există mai multe procedee de filtrare, dintre care cel ce folosește filtrul tip UCEGO este larg răspîndit, el aparținînd firmei Rhône-Poulenc. La acest filtru, în ultimii ani, au fost studiate mai multe perfecționări ale sistemului de operare, la creșterea eficienței separării, la creșterea concentrației acidului fosforic, la reducerea costurilor de operare și întreținere.

Inițial, filtrul plat, rotativ, al firmei Rhône-Poulenc a fost proiectat în anul 1960 și îmbunătățit, ca performanțe, în mod continuu, cu scopul creșterii capacității de producție a instalațiilor de acid fosforic. Astăzi, mai mult de 80 de agregate de filtrare sînt comercializate, capacitatea lor de filtrare variind între 9—205 m².

late în 29 de ţări, reprezentînd 20% din totalul mondial al capacităţii de fabricare a acidului fosforic; caracteristicile principale ale acestor filtre sînt prezentate în tabelul 1. Filtrul tip UGECO constă dintr-un inel orizontal care susţine rama filtrului plat; la exterior, o bandă transportoare elicoidală extrage de pe filtru reziduul solid pe care-l descarcă la unul din capetele benzii.

Filtrul plat conţine 30—36 de sectoare, fiecare fiind cuplat la camera de vacuum, în care se colectează succesiv, filtratul. Suprafaţa de filtrare a fiecăruia din cele 30—36 de sectoare este compusă dintr-o pînză sprijinită pe un suport metalic perforat.

Masa de filtrare este pusă în mişcare de un motor cu turaţie variabilă.

În ciclul său de funcţionare, filtratul care se colectează la începutul procesului de fabricaţie este reciclat, pînă ajunge la o anumită concentraţie. Substanţa solidă de pe filtru este spălată de trei ori în contracurent, după care reziduul se îndepărtează din sistem şi se usucă final în vacuum.

Tabelul 1

TIPOLOGIA ŞI PRINCIPALII PARAMETRI TEHNICI AI FILTRELOR TIP UGECO

Tipul filtrului	Suprafaţa de filtrare, m²	Suprafaţa activă, m²	Diametrul exterior, m
1	16,75	8,8	4,20
2	19,91	14,7	5,30
3	28,06	23,0	6,40
4	41,75	34,0	7,65
5	49,10	40,0	8,23
6	63,08	52,0	9,94
7	77,15	63,0	10,80
8	104,30	85,0	12,30
9	132,85	109,0	14,20
10	160,75	132,0	15,40
11	186,65	153,0	17,60
11	220,00	180,0	18,30
12	250,00	205,0	19,40
13	312,60	256,0	21,30
14	375,00	307,0	23,10

În finalul ciclului de filtrare, pînza de filtrare este spălată cu apă la presiunea de 6—7 bari, apa fiind pulverizată pe suprafaţa filtrului cu ajutorul unor duze. Direcţia jeturilor de filtrare este astfel dirijată încît să asigure îndepărtarea particulelor solide de pe pînză şi să pregătească pînza pentru următoarea filtrare, ultima spălare se face cu jet vertical.

Apa folosită la spălatul pînzei este colectată şi reutilizată la spălarea reziduului solid. Principalele avantaje ale filtrului UCEGO sînt:

— capacitatea de filtrare este proporţională cu rădăcina pătrată a vitezei de rotaţie;
— suprafaţă mare de filtrare;
— sctructura rigidă a masei rotative, fără piese în mişcare, conferă rezistenţă mecanică mare şi costuri reduse de întreţinere.

Dezvoltările şi perfecţionările aduse filtrelor tip UCEGO se referă la:

— recuperarea (îndepărtarea) reziduului solid, fără consum suplimentar de apă;
— reducerea costurilor de montaj;
— îmbunătăţirea procesului de spălare a pînzei de filtrare;
— simplificarea operării instalaţiei.

Îndepărtarea reziduului solid depinde esenţial de orizontalitatea şneculuı sau, cu alte cuvinte, de coplanaritatea celor două suprafeţe de contact. Evident, trebuie să se reducă la minimum grosimea stratului remanent pe pînză, pentru a diminua, astfel cantitatea de apă de spălare necesară tehnologiei.

Trebuie menţionat faptul că filtrul este supus dilatării termice cînd se filtrează şlamul de reacţie, a cărei temperatură este de 80°C, în procedeul dihidrat, şi 95—100°C, în procedeul hemihidrat. Construcţia metalică a filtrului se menţine la temperatură constantă de 30°C. Cu scopul menţinerii orizontalităţii şi evitării constracţie itermice, firmele Rhône-Poulenc şi Aoustin au descoperit şi brevetat un sistem mecanic care eliberează parţial masa de filtrare de structura de rezistenţă, folosindu-se, pentru aceasta, lagăre alunecătoare, care permit mişcări radiale. În consecinţă, orizontalitatea este asigurată astfel încît stratul de reziduu solid de pe pînza de filtrare se menţine sub 5 mm.

Reducerea cheltuielilor de realizare a instalaţiei se bazează îndeosebi pe reducerea înălţimii agregatului de filtrare; cota de la pardoseală la cuva filtrului s-a redus, devenind în prezent de 3,5—4 m. Masa de reacţie din reactor curge direct prin preaplin pe suprafaţa de filtrare, evitîndu-se utilizarea unei pompe de şlam şi a tubulaturii aferente.

Îmbunătăţirea procesului de spălare a pînzei de filtrare cu scopul evitării procesului de colmatare a găsit, în preocupările firmei Rhône-Poulenc, două soluţii: una chimică — spălarea pînzei cu o soluţie de acid fluosilicic — şi alta mecanică — spălarea cu apă sub presiune. În cazul spălării chimice, soluţia de acid fluosilicic are o concentraţie de 1,0—1,5% şi temperatura de 80°C, parametrii care contribuie ca acidul fluosilicic să disocieze cristalele formate pe pînză.

La spălarea cu apă sub presiune (la circa 70—80 bari) sînt folosite duze cu ac pentru pulverizarea apei: nu este depăşit un consum de 2—3 m³/h. Suportul duzelor este mobil şi este pus în funcţiune la fiecare 3 ore.

Simplificarea operării instalaţiei este asigurată prin:

— colectorul apelor de filtrare este poziţionat pe pivotul central, permiţînd mişcarea liberă;
— gama reglajelor cuvei de filtrare s-a lărgit;
— circuitul lichidului recuperat este realizat din ciment antiacid, reciclarea lui şi menţinerea în stare continuă de agitare reduce pierderea de P_2O_5.

Toate aceste modificări, făcute cu scopul perfecţionării procesului de filtrare au fost concretizate în instalaţia de la Rieme — Belgia, care are capacitatea de 400 t/zi P_2O_5 (pusă în funcţiune în luna decembrie 1985) şi la care s-a ajuns la următoarele performanţe:

— creşterea randamentului de spălare cu 1,7%, ajungînd în final la 99,3%;
— creşterea concentraţiei acidului filtrat la 28%, faţă de 27% anterior (exprimată în P_2O_5);
— reducerarea costurilor de întreţinere şi operare.

Perioada de recuperare a cheltuielilor de modificare-perfecţionare a instalaţiei de filtrare este de 2 ani; modificarea instalaţiilor vechi se face într-un interval de 6 luni, fără a se opri instalaţia un timp semnificativ de lung.

Phosphorus & Potassium, nr. 147, ian-febr. 1987, p. 33.

G.M.

Reducerea pierderilor de nitraţi în sol

Una dintre recomandările principale cuprinse în raportul asupra prezenţei nitraţilor/nitriţilor în apele din Anglia cere fermierilor să nu aplice îngrăşăminte chimice azotoase în perioada 15 septembrie — 15 februarie a fiecărui an. Măsura se consideră importantă, deoarece, la efecte mari se cer eforturi reduse.

Raportul amintit este opera unui grup de studiu, coordonat de Departamentul Englez al Mediului Înconjurător, raportul fiind dat publicităţii în luna noiembrie 1986. Grupul de studiu include reprezentanţi ai oficiilor de control al calităţii apei, ai guvernului, ai producătorilor de îngrăşăminte şi ai fermierilor. Raportul s-a concentrat asupra principalelor riscuri derivate dintr-un conţinut excesiv de mare de nitraţi/nitriţi ajunşi în apa potabilă. În ultimii ani, problema concentraţiei de NO_3^- / NO_2^- a fost studiată şi ca urmare a unei directive a Comunităţii Economice Europene privitoare la controlul calităţii apei potabile şi care o statuează la 50 mg NO_3^-/l.

În raport, se inserează concluzia că nivelul concentraţiei nitraţilor în apa de băut se situează sub nivelul limitei periculoase, dar sînt şi cazuri cînd această limită este depăşită. Se constată, însă, o tendinţă de creştere a concentraţiei de NO_3^- în apa potabilă, NO_3^- provenind din utilizarea îngrăşămintelor chimice în agricultură. Punerea sub control a acestui proces de poluare a apei potabile va solicita un efort financiar de 200 mil. lire sterline în următorii 20 de ani, din această sumă, 50 mil. lire sterline sînt necesare imediat, pentru a se dota instalaţiile producătoare de îngrăşăminte chimice azotoase (şi care contribuie la poluarea apelor freatice) cu filtre schimbătoare de ioni, în faza de prelucrare a apelor reziduale.

Se stabileşte că la creşterea concentraţiei de NO_3^- în apa freatică contribuie mai multe surse generatoare de azot: raportul nu a putut stabili exact legătura dintre consumul de îngrăşăminte chimice şi concentraţia NO_3^- din apa potabilă. De pildă, toamna şi iarna concentraţia de

nitriţi este maximă în apele freatice, dar în aceeaşi perioadă numai 10% din cantitatea totală de îngrăşăminte chimice azotoase este aplicată în agricultură. În anul 1985, pe întreg teritoriul Angliei au fost utilizate 1,58 mil. t îngrăşăminte chimice cu azot.

Alte recomandări incluse în raport se referă la stabilirea mai exactă a timpului şi a cantităţii de îngrăşăminte chimice aplicate. Conform aprecierilor specialiştilor firmei I.C.I. — Anglia, se consideră că 30% din numărul total al fermierilor britanici recurg, în prezent, la serviciile unui sistem de stabilire mai precisă a cantităţii de substanţă nutritivă necesară unei anumite recolte. Un asemenea sistem este concretizat, evident, într-o organizaţie de service (denumit N-Sure) ale cărei informaţii sînt în întregime computerizate. Organizaţia indică fermierilor cantitatea, sortimentul şi calendarul de aplicare pentru îngrăşămintele chimice, în funcţie de calitatea solului şi recolta impusă. Calendarul de aplicare a substanţei fertilizante depinde şi de stadiul de dezvoltare a plantelor, observaţie ce dă posibilitatea adaptării cantităţii de substanţe chimice fertilizante la condiţiile concrete de dezvoltare a plantelor (pusă în legătură şi cu condiţiile climatice).

Fertilizer International, nr. 246, 12 mart. 1987, p. 7.

G.M.

Noi pesticide pe piaţa mondială

În anul 1986, au fost lansate pe piaţa mondială mai multe tipuri de pesticide, dintre care se evidenţiază următoarele:

— *Dodeci*, insecticid al firmei Roussel-Uclaf, este indicat pentru controlul pestei de orez. Dodeci se bazează pe o combinaţie de 2 ingredienţi moderni, activi: delta metrin (un piretroid sintetic) şi buprofezin (regulator de creştere a insectelor, provenit de la firma Nihon Nokyaku). Această combinaţie asigură controlul virusurilor vectoare şi reduce numărul de stropiri anuale ale recoltei: în final, creşte randamentul solului.

Influenţa noului produs asupra peştilor a fost studiată mult timp, rezultatele obţinute fiind favorabile noului insecticid, folosit ca pulbere umectabilă sau de tip flowable.

Ca utilizare comercială, Dodeci a fost introdus în Taiwan în anul 1986, din acelaşi an se aplică şi în Filipine şi Thailanda.

— *K-Othrin Grain* este un insecticid dezvoltat tot de firma Roussel-Uclaf, destinat protecţiei cerealelor în timpul depozitării acestora. Bazat pe o compoziţie sinergetică a piretroidului sintetic delta-metrin, el este foarte activ împotriva dăunătorilor în doze extrem de mici ale componentului activ, are efect rezidual pozitiv, chiar în condiţii severe de temperatură şi umiditate (în climatul tropical), reziduul situîndu-se, ca valoare, sub nivelul limitei admise de reglementările FAO/OMS.

K-Othrin Grain a fost lansat în Brazilia, Italia, Algeria şi Argentina; în anul 1986 a fost înregistrat şi în R. P. Chineză, aşteptîndu-se ca în acest an (1987) să fie avizat în Franţa şi alte ţări europene.

— *NC-311* este un erbicid pe bază de sulfoniluree produs de firma Nissan Chemical Industries, destinat controlului buruienilor perene şi anuale din culturile de orez, fiind aplicat în doze de 15—42 g s.a. per hectar. Este comercializat ca pulbere umectabilă 10 şi 0,07% concentraţia în s.a., sub formă de granule. Este în curs de experimentare în cîmp, fiind prima dată introdus în Japonia, Coreea şi alte ţări asiatice.

— *Nomolt* este un regulator de creştere a insectelor produs de firma Celamerk, bazat pe teflubenzuran şi care acţionează iniţial asupra formării chitinei larvelor de *Lepidoptera*, *Coleoptara* şi *Diptera*. S-a dovedit a avea şi efect ovicid.

Produsul Nomolt nu acţionează imediat, larvele rămîn în viaţă cîteva zile, dar încetează să se hrănească şi mor, scurt timp după aplicarea Nomoltului.

Produsul are o toxicitate scăzută, atît pentru animale cu sînge cald, cît şi pentru mediul înconjurător.

La aplicare, dozele variază între 10—150 g s.a./ha, în funcţie de intensitatea contaminării: produsul se aplică sub formă de emulsie. Este indicat pentru protecţia pomilor fructiferi, a culturilor de roşii, flori ornamentale, porumb, sorghun, soia etc. Produsul Nomolt a fost introdus în Franţa, Olanda, Thailanda, Singapore, Filipine, Africa de Sud, Guatemala şi Ecuador.

— *Hinochloa* este un erbicid bazat pe mefenacet, destinat protecţiei culturilor de orez: produsul a fost dezvoltat de firma Bayer pentru controlul ierburilor şi buruienilor din zonele cu climă umedă. Hinochloa este folosit în culturile de orez transplantat, fiind aplicat sub formă granulată: substanţa activă este absorbită prin rădăcină. Hinochloa are o bună activitate împotriva *Eleocharis acicularis*, *Cyperus diformis* şi a altor specii. Pentru lărgirea spectrului de acţiune, Hinochloa poate fi combinat cu alte erbicide: produsul va fi introdus în practică în anul 1987.

— *Bulldock*, oferit de firma Bayer este un produs insecticid cu larg spectru de acţiune, bazat pe un piretroid sintetic. Este extrem de eficace chiar la doze joase (10—30 g/ha), împotriva unui număr mare de insecte. Produsul va fi introdus în practica agricolă în anul 1987, în culturile de bumbac, viţă de vie, porumb, livezile de pomi fructiferi.

— *Sumi-alpfa*, insecticid introdus de firma japoneză Sumimoto Chemical, se bazează pe o combinaţie racemică a fenovaleratului. Este activ ca otravă stomacală, împotriva unui număr mare de insecte şi, în special, împotriva *Lepidopterei*, *Dipterei hemiptere* şi a altor specii înrudite, în culturile de bumbac, legume, fructe etc. Se aplică în doze de 5—25 g s.a/ha sub formă de emulsii concentrate, volum ultra redus (ULV) şi formulări tip flowable; se încearcă, de aceeaşi firmă, compoundări cu alte insecticide.

— *Gokilacht* este un nou piretroid al firmei Sumitomo Chemical, destinat controlului insectelor ce prezintă pericol pentru sănătatea publică. Spray-uri lichide, presurizate şi combinaţii cu Neo-Pynamin Forte au fost înregistrate în cîteva ţări, inclusiv Japonia, Anglia, R. F. Germania, S.U.A. şi Canada.

— *Pralle* este, de asemenea, un produs nou al firmei Sumitomo Chemical, care are în compoziţia sa piretroizi, fiind destinat combaterii insectelor domestice. Ca formulări, sînt folosite spray-uri presurizate, emulsii concentrate şi lichide, ca atare.

— *S-3 307 D* produs al firmei Sumitomo Chemical este un regulator de creştere pentru plante. Are spectru larg de acţiune fiind utilizat în cazul plantelor ornamentale: creşte producţia de flori, reduce creşterea vegetală. În culturile de orez, reduce creşterea în înălţime a plantelor evitînd, în acest fel, căderea lor.

Este folosit sub formă de soluţii apoase, pulbere umectabilă, granule: este avizat pentru S.U.A. (sub denumirea de Prunit şi Şumagic), Europa şi Asia.

— *Sumiherb* este un erbicid selectiv al firmei Sumitomo Chemical, destinat culturilor de orez: are activitate puternică împotriva buruienilor de tip *Cyperaceae*, *Cyperus rotundus* şi *Cyperius esculentus*. Doza aplicată este de 1,5—2,0 kg/ha. Combinaţii cu alte erbicide pe bază de pyrazoxyfen sau de pyrazolat (denumiri comerciale, Knock-wan şi Sario) au fost înregistrate în Japonia.

— *S-3 308 M* este un fungicid cu spectru larg de acţiune, dezvoltat de firma Sumitomo Chemical, care acţionează prin inhibarea biosintezei sterolului din organismul dăunătorilor; se aplică în livezile de pomi fructiferi, culturile de citrice etc., în doze de 20—50 p.p.m. (s.a.) la hectar; în cazul cerealelor, se tratează seminţele cu doze de 1,5 g/100 kg sămînţă, sau 50—100 g s.a./ha, prin tratament foliar (cazul bananelor, cafelei, sigatoka şi al altor culturi).

Formulările recomandate (şi dezvoltate) de firmă sînt de tipul emulsii concentrate (denumiri comerciale ca Sumi-8, Spotless, Sumi-Eight), acestea fiind înregistrate în 60 de ţări, inclusiv Franţa, Anglia şi S.U.A.

— *Ferromec Liquid Iron* este un produs pulverizabil dezvoltat de firma PBI/Gordon Corp. fiind destinat compensării deficienţei de microelemente în culturile de legume, plante ornamentale, cereale. În afară de formulări pe bază de Ferromec (care conţin Fe-feros, N, S, astfel combinate ca moleculele de Fe să „capteze" molecula de N, prin legături chimice) sînt oferite şi combinaţii cu micronutrienţi, produsele de acest tip denumindu-se Ferromec M (cu Mangan în compoziţie) şi Ferromec MZ (care conţin atît mangan, cît şi zinc).

— *Diflufenican* este un erbicid nou, produs de firma May & Baker pentru controlul ierburilor anuale şi al buruienilor. Poate fi aplicat preemergent şi postemergent, rezultatele considerîndu-se foarte bune mai ales în cazul asocierii cu alte produse cu caracter erbicid.

— *Javelin* este primul produs comercial bazat pe diflufenican combinat cu iso-

proturon şi destinat controlului ierburilor anuale şi buruienilor în culturile de grîu de toamnă: a fost introdus în Franţa; Anglia, Belgia şi Noua Zeelandă.
Diflufenican-ul este bine tolerat de un număr de cereale, inclusiv orezul, de unele legume (morcovi, floarea soarelui), plante ornamentale, viţă de vie etc.
— *Anvil* este substanţă fungicidă bazată pe o compoziţie ce conţine hexaconazol, fiind dezvoltată de firma I.C.I. — Anglia. Are spectru larg de acţiune ca fungicid. Testele efectuate în cîmp, în cazul viţei de vie, merelor, nucilor, cafelei etc. au dovedit performanţe bune ca fungicid. Este compatibil cu dithicarbamaţii şi chlorothalonil-ul cu care poate fi amestecat.
— *Fenpropidin-ul* este fungicid lansat de firma Maag Ltd. destinat protecţiei cerealelor de tipul *Erysiphe graminis*. Se aplică în doze de 500—700 g s.a./ha. Acţionează prin blocarea sintezei ergosterolului, împiedicînd obţinerea rezistenţei *E. graminis* şi *Puccinia*.
— *SAN 619 F* este un fungicid al firmei Sandoz Ltd. care are în compoziţia sa triazol; are spectru larg de acţiune, fiind activ împotriva bolilor cerealelor, cafelei, citricelor, merelor etc. Se aplică în doze de 40—100 g s.a./ha sau, în cazul seminţelor, 0,8—1,5 g s.a./hl.
— *BAY HWG 1608* are denumirea comercială de Raxil fiind un fungicid cu acţiune foliară, lansat de firma Bayer. Se aplică pe seminţele de cereale. Este activ şi împotriva *Mycosphaerella* din culturile de bumbac, citrice etc.
— *Pyrifenox*-ul lansat de firma Socar Ag. este un fungicid bazat pe piridină cu acţiune curativă şi de protecţie. Asigură protecţia, în condiţii economice, a fructelor (citricelor, nucilor) din zone cu condiţii climatice diferite. Poate fi combinat cu alte fungicide.
— *Myclobutanil* (denumirea comercială de Systhane) este un fungicid dezvoltat de firma Rohm and Haas. Produsul se bazează pe inhibarea biosintezei ergosterolului. S-a dovedite ficace împotriva bolilor livezilor de pomi fructiferi, culturilor de viţă de vie. Nu prezintă fitotoxicitate.
— *DF 125*, cu denumirea comercială de Befran este un fungicid lansat de firma Dainippon Ink and Chemicals: are spectru larg de acţiune, avînd rol de inhibitor al biosintezei lipidelor; nu are acţiune sistemică. Are activitate bună împotriva fungilor rezistenţi la benzimidazol. Testările efectuate în Japonia îl recomandă ca fiind potrivit pentru controlul bolilor cerealelor de toamnă/iarnă, în cazul depozitării citricelor. În Europa a fost testat pentru protecţia cerealelor specifice acestei zone geografice.
— *Fluofenoxuron* (denumirea comercială de Cascade) este un acaricid/insecticid lansat de firma Shell Research Ltd. Bazat pe aciluree, este activ împotriva insectelor; testele în cîmp s-au dovedit bune. La concentraţii scăzute de s.a. a fost folosit pentru protecţia fructelor, viţei de vie, citricelor, soiei, legumelor, împotriva insectelor. Acilureea omoară insectele prin blocarea formării chitinei.
— *Tefluthrin* (denumirea comercială de Force) este un insecticid pentru sol, sintetizat de firma I.C.I. Anglia, avînd în compoziţia sa piretroizi, are un spectru larg de acţiune ca insecticid, inclusiv *Coleoptere*, *Lepidoptere* şi *Diptere*. Acţionează în doze de 12—250 g/ha s.a. fiind condiţionat sub formă granulată, pulbere sau sub formă lichidă.
—*SD 208 304* (denumirea comercială, Fortress) este insecticid pentru sol dezvoltat de firma DuPont. Testele în cîmp l-au arătat eficace mai ales în cazul protecţiei legumelor. Este solubil în apă. Ca urmare a aplicării acestui tip de insecticid, nu s-a înregistrat distrugerea florei microbiene din sol.
— *NL 108 477* este insecticid al firmei Shell Research Ltd., avînd acţiune neurotoxică ca urmare a faptului că conţine un heterociclu al nitrometilenei. Formula chimică este următoarea: N-formil derivat al 2-nitrometilen-1,3-thiozinan. Este eficace şi împotriva insectelor rezistente la produse organofosforice, carbamatice şi piretroidice.
— *Asona*, insecticid lansat de firma DuPont este recomandat a fi folosit la protecţia culturilor de bumbac, grîu, fasole, arahide, fructe şi legume. Este bazat pe generaţii noi de substanţe piretroidice, fiind formulat ca emulsie: se aplică în cantitate de 1,9 pound/gallon.
— *Cobra*, erbicid dezvoltat de firma P.P.G. cu aplicaţie îndeosebi în culturile de fasole. Acţionează prin distrugerea integrităţii membranelor celulare, provocînd, astfel, pierderea lichidului celular şi uscarea frunzelor. Este formulat ca emulsie şi se aplică în cantitate de 2 pound/gallon.
— *Commence* este un erbicid al firmei F.M.C. şi al firmei Elance, asigurînd controlul ierburilor în culturile de fasole. Compoziţia sa este un amestec de trifluralin şi metildimetilinoxazolidinonă.
— *DiBeta*, miticid/insecticid, lansat de firma Abbot Laboratories şi destinat protecţiei culturilor de bumbac. Conţine Thuringiensin, un derivat metabolic al fermentaţiei în prezenţa *Bacillus Thuringiensis*. Se speră a avea proprietăţi insecticide şi în culturile de tomate.
— *Gramoxone Super* este erbicid produs de firma I.C.I. Americas, fiind bazat pe o compoziţie de paraquat. La înregistrarea sa, a fost prevăzută posibilitatea folosirii în 100 de culturi. Gramoxone Super are culoarea verde închis pentru a putea fi uşor de identificat. Se adaugă la acesta un miros puternic şi includerea în compoziţie a unei substanţe cu acţiune vomitivă, în caz de înghiţire accidentală.
— *Lorox Plus* este un erbicid al firmei DuPont, reprezentînd o combinaţie a linuronului cu chlorimuronetil. Este indicat pentru solurile uşoare ce conţin pînă la 3% substanţe organice. Se aplică preemergent.
— *Preview*, erbicid al firmei DuPont, este o combinaţie între metribuzin şi chlorimuronetil — compus nou al sulfonilureei — aplicat în culturile de fasole, preemergent. Este recomandat a fi folosit pe solurile ce conţin 1/2—5% materie organică şi au un *p*H sub 6,8. Se condiţionează ca granule dispersabile cu conţinut de 75% s.a.
— *Salute*, erbicid al firmei Mobay este provenit dintr-o combinaţie dintre metribuzin şi trifluralin, ceea ce-i asigură eficienţă împotriva combaterii a 40 de buruieni. Poate fi aplicat terestru sau aerian.

Farm. Chemicals International, 1, nr. 3, 1987, p. 13 şi 31.

G.M.

Poluarea cu nitraţi: dovezi medicale

În Europa Occidentală, consumul de îngrăşăminte chimice azotoase se găseşte sub presiunea puternică a necesităţii protecţiei mediului înconjurător. Se consideră că o aplicare excesivă a îngrăşămintelor chimice azotoase favorizează ajungerea acestora în stratul de apă freatică ceea ce, poate afecta sănătatea oamenilor.
Concret, se reclamă faptul că ingerarea unei anumite cantităţi de nitraţi duce la apariţia metahemoglobinei la copii şi a cancerului stomacal la adulţi. Nu se pot nega legăturile directe între asemenea boli şi conţinutul de îngrăşăminte chimice azotoase aplicate pe solul agricol şi care ajung, parţial, în apa freatică.
Cantitatea de NO_3^- din apa freatică depinde atît de dozele aplicate de îngrăşăminte chimice, cît şi de natura solului şi de rotaţia culturilor agricole, rotaţie care poate duce la diminuarea cantităţii de NO_3^- ajunsă în stratul de apă.
În ce priveşte alimentaţia umană, principalele surse de ingerare a nitraţilor sînt: produsele vegetale, apa potabilă, conservanţii alimentari. Conţinutul de NO_3^- din produsele vegetale provine atît din îngrăşămintele chimice azotoase aplicate pe sol cît şi din îngrăşămintele organice aplicate şi din produsele de descompunere biologică.
Nitraţii, ca atare, sînt relativ netoxici. Cînd sînt ingeraţi (cu alimente sau cu apă) ei sînt parţial reduşi la nitriţi, pe seama bacteriilor din gură sau din intestine.
Nitriţii sînt activi biologic şi cu potenţial toxic: prezenţa nitriţilor în alimente şi apă formează o sursă de pericol pentru sănătatea oamenilor.
Metahemoglobinimia este o boală a sîngelui care apare la copii (îndeosebi sub vîrsta de 3 luni); la aceştia, hrăniţi cu lapte şi apă, care conţin NO_3^-, nitriţii ajung în sînge, unde se combină cu acesta, oxidînd hemoglobina la metahemoglobină care nu mai este aptă să mai aibă rol de transportor de oxigen.
Metahemoglobinimia nu este o boală răspîndită. În Anglia, de pildă, au fost înregistrate 14 cazuri de îmbolnăvire atribuite apei cu conţinut de NO_3^-/NO_2^-, cazuri înregistrare în ultimii 35 de ani. Îmbolnăvirile au fost asociate cu un conţinut ridicat de NO_3^- în apa potabilă (peste 100 mg/l), apa fiind contaminată, în aceste cazuri, şi cu bacterii.

Ultimul caz de îmbolnăvire de metahemoglobinimie a fost înregistrat în Anglia în anul 1972. Este interesant de notat, că în perioada 1970—1977 cînd s-a raportat că 3 mil. oameni au băut apă cu concentraţia de NO_3^- de 50—100 mg/l nu s-au înregistrat cazuri de metahemoglobinimie. Mai mult chiar, studii recente efectuate în Israel au arătat că principala cauză a metahemoglobinimiei este diareea acută şi nu conţinutul de NO_3^-/NO_2^- din alimente.

Un nivel ridicat de expunere a organismului uman la acţiunea NO_3^- şi conversia ulterioară a acestuia la NO_2^- este pusă în legătură cu creşterea riscului la cancer, stomacul fiind organul cel mai afectat în acest caz.

Experimentările efectuate pe animale au arătat o legătură directă între conţinutul de nitrosamină din alimente şi tumorile gastrice, dar acestea nu au putut fi puse definitiv în evidenţă în cazul cancerului uman. Nitrosaminele se găsesc într-un număr mare de alimente ca; slănină, peşte, bere, unele produse gătite (preparate).

Nu se poate considera că există o dependenţă directă între cancerul de stomac şi consumul de îngrăşăminte chimice din agricultură. De pildă, cancerul gastric este mai puţin răspîndit în Olanda, unde se consumă cantităţi mari de îngrăşăminte chimice azotoase spre deosebire de Austria şi Elveţia, unde dozele de îngrăşăminte chimice aplicate sînt mai reduse.

Dacă nu se pot face paralele directe între cazurile de îmbolnăvire şi consumul de îngrăşăminte chimice cu azot, problema a atras atenţia asupra pierderilor de N care afectează eficienţa acestora în agricultură.

Nitrogen, nr. 166, mart.-apr. 1987, p. 3.

G.M.

Detergenţi lichizi pentru spălări grele

Detergenţii lichizi pentru spălări grele pot fi formulaţi cu, sau fără alţi componenţi. Problema actuală este să se obţină un produs cu activitate de spălare înaltă, cu eficacitate mare şi cu o vîscozitate potrivită în cazurile cînd ingredienţii au o solubilitate în apă limitată şi se pot depune. Detergenţii lichizi pot conţine următorii componenţi: pirofosfat de tetrapotasiu (TKPP), citrat de sodiu, laurat de sodiu şi acid nitriltriacetic (NTA). Tripolifosfatul de sodiu (STPP), componentul cel mai mult utilizat în produsele în formă de praf, este dificil să se utilizeze în acest caz datorită solubilităţii sale limitate în apă. În prezent Societatea Albright and Wilson Ltd. din Marea Britanie a pus la punct un procedeu care înlătură inconvenientul solubilităţii în apă reduse a STPP.

Aceasta constă în scoaterea din soluţie a agentului activ de suprafaţă prin adăugarea de electroliţi, cum este carbonatul de sodiu, în condiţii controlate, pentru a obţine sferulite cu dimensiuni de microni. Sferulitele nu se separă din faza continuă la depozitare.

Importanţa acestui procedeu constă în faptul că datorită proprietăţilor reologice ale produsului ambalat solidele sau alte componente nemiscibile din detergenţi (cum este STPP), pot rămîne în formă de suspensie deoarece acţiunea forţei gravitaţionale asupra particulelor este insuficientă pentru a învinge punctul de rupere a matricei. Astfel, acest procedeu oferă o cale de utilizare în continuare a STPP ca un component pentru detergenţi în acele domenii unde este permisă utilizarea fosfaţilor.

Phosphorus and Potassium nr. 147, ian.-febr. 1987, p. 39.

L.B.

Proprietăţile catalitice ale enzimelor modificate

Cercetătorii de la societatea Genencor Inc. au pus la punct un procedeu prin care, aplicînd ingineria proteinelor la unele enzime, se pot modifica produsele de reacţie pe care aceste enzime le catalizează. Substituind unii aminoacizi în secvenţa enzimelor hidrolitice curente, proporţia diferitelor produse ale reacţiei au putut fi modificate prin factori mergînd de la 2 la 12. Enzimele special modificate sînt foarte utile pentru cataliza reacţiilor de transesterificare, fiind capabile să transforme unele substanţe grase obişnuite în trigliceride cu valoare de utilizare foarte mare.

În acest stadiu s-a utilizat o enzimă proteolitică, subtilizina. Sub tituirile acizilor aminaţi situaţi aproape de partea activă a enzimei pot modifica radical proprietăţile catalitice, favorizînd transesterificarea în detrimentul hidrolizei. Utilizînd triacetina ca model, s-a demonstrat că este posibil, datorită enzimelor modificate, să se orienteze reacţia spre producerea esterului etilic, în locul acidului acetic. Deoarece partea activă a subtilizinei seamănă cu cea a numeroaselor enzime industriale (lipaze, esteraze), substituţii similare vor putea, de asemenea, să modifice produsele formate prin aceste enzime.

Aceste tehnologii de inginerie a proteinelor vor putea favoriza dezvoltarea transesterificării enzimatice a materiilor grase pentru nu care enzimele disponibile în prezent nu convin.

Ele se vor putea aplica, de asemenea, la hidroliza materiilor pentru producerea acizilor graşi sau a monogliceridelor, în special la sinteza peptidelor speciale sau a esterilor acizilor aminaţi.

Informations Chimie, nr. 277, noiemb. 1986, p. 199.

L.B.

Compuşii organometalici conductori

În laboratorul de chimie de coordinaţie al CNRS din Toulouse s-a pus la punct un supraconductor molecular de tip nou: un complex organometalic TTF $[Ni(dmit)_2]_2$. Acest rezultat a fost obţinut datorită dezvoltării unei metode de sinteză speciale, care constă în a multiplica la periferia moleculelor, în acest caz complecşi de metale de tranziţie, atomii de sulf, astfel încît să crească posibilitatea de interacţiune dintre moleculele aparţinînd grupelor adiacente. Compuşii elaboraţi astfel nu sînt foarte puri monodimensionali, dar pot deveni bi- şi tridimensionali, şi printre ei TTF s-a dovedit a fi supraconductor la o temperatură d 462°K şi la o presiune de 7 k bari.

Informations Chimie, nr. 227, noiemb. 1986, p. 199.

L.B.

Procedeul MODOP pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat

Societatea Mobil Oil AG din R. F. Germania a pus la punct un procedeu, MODOP, prin care compuşii cu sulf sînt convertiţi în hidrogen sulfurat, care, apoi, este oxidat, printr-o reacţie în fază gazoasă pe un catalizator, direct în sulf elementar. Acest procedeu este potrivit pentru a trata fluxurile de gaz care conţin cantităţi mici de hidrogen sulfurat, care nu pot fi tratate prin procedeul Claus. Pentru ca reacţia $2H_2S + O_2 \rightleftarrows 2/n\ S_n + 2H_2O$ să poată avea loc şi cu un randament înalt, trebuie respectate următoarele: toţi compuşii de sulf care conţin carbon din gaz trebuie să fie convertiţi la hidrogen sulfurat; conţinutul iniţial de vapori de apă trebuie să fie cît mai scăzut posibil; reacţia trebuie să decurgă la o temperatură potrivită, să fie rapidă şi foarte selectivă, ceea ce necesită utilizarea unui catalizator potrivit. Se utilizează în acest caz catalizatorul CRS 31 de bioxid de titan, pus la punct de societatea Rhône-Poulenc.

Gazele reziduale de la o instalaţie Claus în două trepte sînt încălzite (combustie substoichiometrică) înainte de a fi alimentate la un reactor de hidrogenare, în care toţi compuşii care conţin sulf sînt convertiţi în hidrogen sulfurat pe un catalizator de nichel/molibden sau cobalt/molibden, la 260—330°C. Gazul este apoi răcit în 3 trepte: într-un boiler cu căldură reziduală, într-un schimbător de căldură gaz/gaz şi într-o coloană de răcire. După răcire, gazul este încălzit întîi într-un schimbător de căldură şi apoi într-un arzător. Se adaugă apoi aer, pentru a ajuta raportul $H_2S:SO_2$ la 1,5—2,0:1 şi după aceea se alimentează într-un reactor de oxidare. Aici reacţia are loc pe un catalizator de bioxid de titan, la 170—200°C. Sulful este îndepărtat din fluxul gazos într-un condensator. Deoarece conversia este afectată dacă temperatura exterioară a reactorului trece de 250—270°C, conversia maximă se obţine prin utilizarea a două reactoare de oxidare. Astfel, se adaugă suficient aer înainte de primul reactor, pentru a oxida suficient hidrogen sulfurat încît să se producă o urcare a temperaturii de 70—90°C. Al doilea reactor lucrează, de asemenea, la 170—200°C după condensarea finală a sulfului, gazul rezidual este ars la 300—330°C înainte de a fi evacuat. Dacă instalaţia Claus are trei trepte, poate fi utilizat numai un reactor.

Sulphur nr. 189, mar.-apr. 1987, p. 54.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În R. P. Chineză, la Sichuan, se va construi o nouă instalaţie de producere a amoniacului, cu o capacitate de 163 000 t/an N, care va utiliza procedeul M. W. Kellogg, Pentru realizarea instalaţiei va fi necesară o investiţie de peste 50 mil. dolari. Aceasta va intra în producţie în anul 1989.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 11.

L.B.

Societatea Chittagong Urea Fertilizers Ltd. din Bangladesh va construi un complex de amoniac/uree la Chittagong care va necesita o investiţie de 578 mil. dolari. Complexul va utiliza procedeul M. W. Kellogg, pentru instalaţia de amoniac care va avea o capacitate de 272 000 t/an N, şi procedeul TEC-MTC, pentru instalaţia de uree, care va avea o capacitate de 258 000 t/an N.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 11.

L.B.

Societatea Semadco va construi la Suez, în Egipt, o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 109 000 t/an N.Noua instalaţie va înlocui o instalaţie existentă cu o capacitate de 81 000 t/an N, care funcţionează din anul 1951. Producţia de amoniac va fi utilizată pentru obţinerea azotatului de amoniu.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 11.

L.B.

În India, societatea Haldor Topsoe din Danemarca va construi o instalaţie pentru producerea hidrogenului la complexul de îngrăşăminte de la Naugal. Bazate pe tehnologia pusă la punct de societatea Haldor Topsoe ea va produce 18 000 m^3/h hidrogen pur din ţiţei. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1988.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 12.

L.B.

Societatea International Chemical and Fertilizer Co. va construi un complex de amoniac/uree cu o capacitate de 1 357 t/zi N-amoniac şi 4 600 t/zi N-uree. Instalaţiile vor necesita o investiţie de aproximativ 280 mil. dolari S.U.A., va fi amplasată la Port Kembla, Australia, şi va intra în producţie în anul 1990.

Nitrogen, nr. 165, ian.-febr. 1987, p. 13.

L.B.

În Turcia, Societatea Turkiye Gubre Sanayii SA (Tugsas) va extinde instalaţiile de la Samsun şi Elazig, în vederea producerii de îngrăşăminte compuse. Extinderile vor costa 13,3 mil. dolari. În prezent cele două instalaţii produc 40 000 t/an superfosfat simplu, 101 000 t/an superfosfat triplu şi 227 000 t/an DAP.

Fertilizer International, nr. 243, ian. 1987, p. 5.

L.B.

Instalaţia de producere a amoniacului de la Huelva, Spania, va fi convertită pentru a utiliza gaz natural în loc de ţiţei. Această conversie va necesita o investiţie de 3 000 mil. pesetas şi va include şi alte modificări, care vor reduce consumul de energie cu 15%. Instalaţia va intra în producţie în anul 1988.

Fertilizer International nr. 243, ian. 1987, p. 7.

L.B.

L'Institut Française du Petrole (IFP) a concesionat societăţii Indian Petrochemicals Corporation Ltd. (IPCL) licenţa de utilizare a procedeului său „Alfa butol", care va fi utilizat în instalaţia de producere a buten-1, cu o capacitate de 15 000 t/an, amplasată la complexul de la Nagothane. Bazată pe cataliza omogenă, procedeul pus la punct de IFP permite fabricarea de buten-1 prin dimerizarea selectivă a etilenei.

Informations Chimie, nr. 277, noiemb. 1986, p. 169.

L.B.

Societatea spaniolă Brilen va mări capacitatea sa de producere a fibrelor continue de poliester, de la Barbastro, de la 4 200 la 5 500 t/an. Această extindere va răspunde cererii crescute de fire poliesterice şi va intra în funcţiune în acest an.

Informations Chimie, nr. 272, noiemb. 1986, p. 169.

L.B.

Societatea Mitsui Enginerring şi Marubeni au obţinut un contract în valoare de 80 mil. dolari pentru a construi o nouă instalaţie pentru fabricarea acidului acetic în U.R.S.S. Această instalaţie, cu o capacitate de 150 000 t/an, va fi amplasată la Nevinnomyssk şi se va baza pe tehnologia Monsanto, recent cedată societăţii B.P. Chemicals.

Informations Chimie nr. 277, noiemb. 1986, p. 170.

L.B.

În Spania, la El Ferrol, se va construi o uzină nouă pentru producerea cloratului de sodiu cu o capacitate de 12 000 t/an. Instalaţia va costa 1,4 mrd. pesetas şi va intra în funcţiune în anul 1988. O mare parte din producţia sa va fi exportată în Portugalia.

Informations Chimie, nr. 277, noiemb. 1986, p. 170.

L.B.

Societatea Pequiven din Venezuela a ales tehnologia Snamprogetti pentru a fabrica MTBE într-o instalaţie care se va construi la San Jose, cu o capacitate de 500 000 t/an. Se vor utiliza ca materii prime butanul de la instalaţia Corpoveu şi metanol de la Trinidad.

Informations Chimie, nr. 277, noiemb. 1986, p. 180.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Biocompatibilitatea

Biocompatibilitatea este trăsătura unui fenomen material sau a unei structuri de a nu stînjeni evoluţia unui sistem viu, în cazurile cele mai avansate de biocompatibilitate ajungîndu-se chiar la integrarea în respectivul sistem.

Structura unui sistem viu este, de regulă, deosebit de complexă şi se dezvoltă după legi deosebit de precise (dar şi foarte greu de stabilit). Din această cauză, structura sistemelor vii are o individualitate foarte pronunţată. Acest fapt determină existenţa unor funcţiuni foarte caracteristice acestor structuri. Desfăşurarea în timp şi spaţiu a acestor funcţiuni şi structuri permite un grad de libertate foarte redus fenomenelor şi materiei care se intercalează între evenimentele şi structurile constitutive ale materiei vii. Din acest punct de vedere, se poate spune că limita inferioară a biocompatibilităţii este neutralitatea faţă de sistemul viu, adică să nu apară nici un fel de reacţie faţă de respectivul fenomen, material etc. Abia din momentul în care structura şi funcţiunea sistemului viu nu sînt afectate apare posibilitatea integrării în structura şi funcţiunea biosistemului. Biocompatibilitatea constă, de fapt, dintr-un şir neîntrerupt de răspunsuri afirmative pe care eventualul biocompatibil trebuie să le dea biosistemului. Aceste întrebări sau cerinţe (de fapt condiţii) devin cu atît mai severe cu cît poziţia în biosistem, la care candidează eventualul biocompatibil, este mai importantă. De exemplu, biocompatibilitatea unui material oarecare cu situaţia de vecin al unei bacterii este relativ accesibilă, fără prea multe condiţii (şi nici prea mari). Aceasta este situaţia multor materiale din natură, pe lîngă care se dezvoltă numeroase populaţii bacteriene. Nu acelaşi lucru este valabil pentru aceleaşi materiale (fragmente de minereuri, substanţe organice) în cazul biocompatibilităţii lor cu structura intracelulară a aceloraşi bacterii. De data aceasta, biocompatibilitatea nu mai este posibilă, apare o incompatibilitate severă care se accentuează cu cît structura la care ne referim este mai specializată. Biocompatibilitatea, de exemplu, cu structura internă a unui ribozom este pur şi simplu de neconceput, iar cea cu structura nucleului celular apare de-a dreptul absurdă. Biocompatibilitatea este, deci, dependentă, din punctul de vedere al biosistemului, de gradul său de organizare şi de nivelul structural al biosistemului căruia i se analizează bioincompatibilitatea. După cum se observă, biocompatibilitatea presupune două elemente: un biosistem şi un element abiotic (mai exact inanimat), la care se caută posibilitatea de a fi compatibil cu biosistemul. Prin definiţie, posibilitatea instalării relaţiei de biocompatibilitate este destul de redusă, probabilitatea cea mai mare întrunind-o trăsătura contrară, bioincompatibilitatea. Din punctul de vedere al demersului logic al determinării acestei proprietăţi, între cele două elemente se desfăşoară o anumită comparaţie. Aceasta cuprinde în întregime structurile materiale ale celor două elemente şi tinde să se extindă asupra posibilităţilor funcţionale comune pe care cele două elemente le posedă (căci incompatibilitatea în formele ei cele mai grave apare la imposibilitatea cofuncţionării). Dacă din punctul de vedere al biosistemului biocompatibilitatea admite o soluţie globală vizibilă, conformitatea structural—funcţională (i.e. morfofiziologică), din punctul de vedere al celuilalt element (inanimat) problema este mai puţin simplă: biocompatibilitatea necesită o anumită biosimilitudine de formă şi funcţiune (similitudine cu biosistemul) pe baza căreia să poată acţiona solidar cu acesta. Cu alte cuvinte, apare un fenomen incipient de biomimetism, biocompatibilitatea fiind accesibilă doar în cazul structurilor biomimetice şi, în orice caz, într-o proporţie directă cu posibilităţile biomimetice ale elementului inanimat. Biocompatibilitatea este una din cele mai interesante proprietăţi ale elementelor (atît materiale cît şi imateriale), prin care lumea inanimată vine în contact cu lumea vie. Acest lucru poate să apară din punct de vedere teoretic foarte atractiv dar este suficient să se aibă în vedere implicaţiile practice ale fenomenului biocompatibilităţii pentru a înţelege că importanţa lui pentru activitatea practică este cel puţin egală, dacă nu chiar superioară, celei teoretice (pe care o va ilustra şi preciza oricum întotdeauna).

Biocompatibilitatea constituie una din pietrele fundamentale ale biotehnologiei, căci în afară de a-şi găsi aplicaţii în domenii deja clasice (cum ar fi, de exemplu, protezele), ea constituie una din căile pe care se pot realiza multe progrese în biotehnologie. Se pot înţelege multe fenomene şi pot fi realizate biotehnologii mult superioare celor actuale, care, deşi foarte rentabile şi spectaculoase, în viitor prin prisma biocompatibilităţii vor ajunge să fie privite ca rudimentare şi barbare. Căci bioconversia maximă şi de cea mai ridicată eficienţă economică, poate fi atinsă numai în condiţiile celei mai ridicate biocompatibilităţi faţă de agentul de bioconversie. Forţa motrice a tuturor biotehnologiilor o constituie agenţii de bioconversie şi nimic nu descrie mai bine relaţiile lor cu mediul în procesul bioconversiei decît fenomenul biocompatibilităţii. Acesta este şi va deveni din ce în ce mai mult un instrument de lucru de mare eficienţă în realizarea biotehnologiilor de mare performanţă ale viitorului. Din punctul de vedere al gradului său de realizare, biocompatibilitatea poate fi totală sau parţială, după cum ne referim la biosistem în totalitate sau numai la anumite niveluri ale sale. De asemenea, există o determinare spaţială a biocompatibilităţii, dacă ţinem seama că pentru unul şi acelaşi biosistem compatibilitatea (biocompatibilitatea) poate fi totală sau parţială, după cum acesta se plasează într-o zonă sau alta a spaţiului. Din punctul de vedere al timpului, biocompatibilitatea poate fi, de asemenea, parţială sau totală. Trebuie reţinut că biocompatibilitatea cu un anumit biosistem are o anumită variaţie în timp, în general curba care descrie variaţia biocompatibilităţii cu timpul fiind o foarte bună paralelă cu însăşi curba existenţei biosistemului în timp. Asupra evoluţiei biocompatibilităţii în timp se impune remarca referitoare la importanţa timpului biologic pentru biocompatibilitate. Acest timp are o independenţă destul de pronunţată faţă de timpul fizic, timpul biologic fiind o zonă orientată şi structurată caracteristic a timpului fizic general. Fenomenul biocompatibilităţii se găseşte într-o foarte strînsă dependenţă faţă de timpul biologic. Starea de biocompatibilitate cu un anumit sistem, de pildă o celulă, se modifică mult cu starea fiziologică a acesteia şi, evident, aceasta reprezintă fiziologia momentului corespunzător al secvenţei de program de dezvoltare a celulei respective. Cu alte cuvinte, timpul biologic include un element pronunţat de programare şi reflectă caracterul general anticipativ al sistemelor vii. Prin urmare, faţă de acest timp, biocompatibilitatea îşi stabileşte o coordonată foarte semnificativă. În fond, timpul biologic reflectă structura biosistemului şi face legătura specifică a acestei structuri cu marele timp fizic în care se înscriu toate evenimentele universului. Un alt punct de vedere din care poate fi privită biocompatibilitatea este cel al poziţiei faţă de biosistem, luat ca unitate. Astfel, biocompatibilitatea cu un sistem poate fi externă sau internă. Este de la sine înţeles că biocompatibilitatea externă se realizează mult mai uşor decît cea internă, deoarece un sistem (biosistem) este mai accesibil ca întreg, ca rezultantă a interacţiunii oricîtor elemente constitutive, decît ca sumă a elementelor sale. Acest ultim caz implică problema de esenţă a corelaţiilor şi a secvenţialităţii desfăşurării acestora, adică ar fi vorba de o modelare, ceea ce constituie mult pentru un element alogen (şi biocompatibilitatea, prin definiţie, se referă la un element alogen). Din punctul de vedere al alcătuirii sale, statică (compoziţională) sau dinamică (funcţională), un biosistem poate admite o biocompatibilitate structurală sau statică şi una funcţională sau dinamică. Biocompatibilitatea structurală se referă la posibilitatea introducerii unui element structural alogen (artificial) în locul unuia material, caracteristic sistemului, fără ca structura şi funcţiile acestuia să se resimtă. Tot un caz de biocompatibilitate statică sau structurală este şi introducerea unui element suplimentar fără ca acest fapt să antreneze perturbaţii; cu alte cuvinte, elementul alogen este încorporat fiind recunoscut ca variantă posibilă a structurii biosistemului şi exploatat în această calitate. Includerea în structura biosistemului, însă, fără exploatare constituie nivelul minim de integrare a elementelor alogene şi este un proces de biotoleranţă. Biocompatibilitatea funcţională sau dinamică se caracterizează prin natura imaterială a elementului alogen. Acesta nu mai este ca în cazul biocompatibilităţii statice un element material ci un

eveniment, o formă de energie necaracteristică biosistemului etc. Dacă în privința biocompatibilității statice, structurale lucrurile par (numai par) mai simple, în cazul biocompatibilității dinamice, funcționale, datorită marii flexibilități a biosistemelor, este uneori greu de sesizat fenomenul. De fapt, însăși evoluția este o continuă trecere a biosistemelor de la o incompatibilitate la o compatibilitate cu tot mai multe elemente ostile din mediu. Deși biosistemul impune elementelor alogene tot mai multe condiții de compatibilitate (cu atît mai multe cu cît este mai evoluat), tot el este cel care găsește rezolvarea. Cu alte cuvinte, biosistemele își propun singure, mai precis își selectează cele mai convenabile elemente alogene spre a le împinge în biocompatibilitate. În această luptă permanentă de a-și atrage compatibilitatea elementelor de mediu, biosistemele uzează din plin de compatibilitatea dinamică, începînd mereu cu biotoleranța. Unul din multiplele exemple posibile este cel al bacteriilor care își procură energia metabolică prin realizarea unor procese redox pe anumite minereuri. Este un caz bine cunoscut și reprezintă, evolutiv un caz interesant de la începutul chemoautotrofiei. Aceste microorganisme constituie un capitol de biotehnologie de mare eficiență economică (minereuri dintre cele mai sărace sînt transformate pe această cale în concentrate foarte rentabile). Populațiile bacteriene se instalează pe diferite minereuri și, oxidîndu-le (de exemplu), obțin energia cu care își desfășoară procesele metabolice. În lupta lor pentru un mediu de viață (i.e. pentru un zăcămînt mineral propriu) unele au ajuns în situația de a se instala (inițial la periferie) pe unele medii radioactive. Acest fapt a constituit o primejdie, uneori mortală. Dar există o anumită rezistență naturală față de agresiunea radiantă. Aflate la începutul evoluției, bacteriile au făcut față cu mai multă ușurință acestui factor. Energia radiantă nu este un element compatibil cu biosistemul reprezentat de celula bacteriană, asupra căruia are efecte de cele mai multe ori letale și mutagene în caz de supraviețuire. Aceste efecte sînt proporționale cu doza de radiație, sub un anumit prag iradierea nu are consecințe vizibile, biosistemul își poate menține individualitatea suportă fluxul de energie radioactivă. Este un proces tolerat, la valori mai mari ale nivelului de energie radiantă, în timp se instalează fenomenul de biocompatibilitate (ca proces adaptativ) în sensul că biosistemul suportă. După un timp suficient de lung, adică o succesiune de generații suficient de lungă, se constată că elementul alogen (energia radiantă) nu numai că este în raport de toleranță față de biosistem, dar ajunge în cele din urmă să constituie, așa cum sistemul său inițial nu prevăzuse, o sursă de energie metabolică. Evident, în mod paralel (dar vizibil numai după instalarea biocompatibilității) în structura sistemului apar elemente noi, corespunzătoare energiilor (formelor de energie) care au intervenit în filmul evoluției energetice (metabolice) a biosistemului. Discutînd noțiunea de biocompatibilitate în raport cu timpul biologic (unul din cele mai caracteristice elemente ale unui biosistem), este absolut obligatoriu să se facă încă anumite precizări în legătură cu fenomenul evoluției, atît de evident și de caracteristic sistemelor vii. În acest sens, se impune precizarea că biocompatibilitatea ocupă o poziție foarte precisă față de linia evolutivă a unui biosistem. Biocompatibilitatea respinge (prin biosistem evident) un element alogen care a fost odată eliminat de evoluția filogenetică a biosistemului, dar admite (în aparență inexplicabil) elemente alogene care au viitor pentru evoluția biosistemului (în sensul că prezintă integrabilitate în acesta), cu condiția să nu fie vorba de un viitor prea îndepărtat (adică peste limita de recunoaștere a acestui viitor de către acel biosistem). Din punctul de vedere al structurilor materiale, biosistemele admit materiale sintetice cu următoarele condiții: a) să realizeze valori caracteristice ale unor parametri determinați; b) să provină din sinteze analoage proceselor biosintetice (biomimetism); c) să realizeze principii structurale pe care biosinteza le-a ocolit din motive de economie a energiei dar care realizează performanțe superioare materialelor biologice prin dezvoltarea tocmai a principiilor structurale ale acestora. Din punct de vedere practic, biocompatibilitatea reprezintă modul cel mai complet de caracterizare a poziției unui element alogen față de un biosistem. În procesele utilizate în biotehnologie, biocompatibilitatea se reflectă într-un mod global în capacitatea de bioconversie a sistemului, dar mecanismele intime ale realizării biocompatibilității și, implicit, bioconversiei necesită întotdeauna precizări mai fine. Acestea se referă la structura biosistemului, așa cum este ea angajată în procesul bioconversiei și necesită, de asemenea, precizări asupra naturii materiale a elementului alogen. În afara structurilor materiale, biosistemul mai fiind caracterizat și de structuri imateriale, funcționale (sau mai precis informaționale), este evident că se impun precizări și de această natură. În mod practic, în procesele biotehnologice acesta se reflectă global sub forma anumitor valori parametriale (*p*H, temperatură, presiune de O_2, CO_2 etc). Urmărirea lor creează anumite facilități de supraveghere și conducere a bioconversiei și o descriere în linii mari. O caracterizare mai fină, însă, nu este posibilă fără considerarea biocompatibilității. Acest fapt necesită referiri foarte profunde la natura agentului de bioconversie, a cărui funcționalitate include, în fond, chintesența biocompatibilității. Asupra naturii elementului alogen, posibilitățile exterioare de intervenție sînt mai mari, însă, din păcate, de o precizie cu totul nesatisfăcătoare.

M. ZAMFIR

brevete

PROCEDEU DE REGENERARE A CĂRBUNELUI ACTIV EPUIZAT

Brevet R.S.R. nr. 89593

Conform procedeului descris, cărbunele epuizat este supus într-o primă treaptă tratării succesive cu soluții de hidroxid de sodiu de concentrații descrescătoare, respectiv de 15, 10, 5, 2,5, 1 și 0,5%, la temperatura de 70°C, timp de 2h, pentru fiecare tratare, după care, într-o a doua treaptă, cărbunele se supune spălării cu soluție de metabisulfit de sodiu 0,05%, la *p*H = 1,5, spălarea fiind continuată cu soluție apoasă de metabisulfit de sodiu 0,001%, pînă cînd apa de spălare ajunge la *p*H = 4,5.

Avantajele aplicării invenției sînt următoarele:

— asigură regenerarea completă a cărbunelui și reluarea eficienței și capacității de adsorbție la valorile inițiale:

— se poate aplica și la cărbunii activi proaspeți, pentru îndepărtarea încărcării organice remanente după procesul de activare, ceea ce asigură mărirea capacității și a eficienței de adsorbție.

Dosar nr. 115219
Data înregistrării: 13.07.84
Data publicării: 30.05.86
Int. Cl.[3]: CO1B31/08

Solicitant: Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, București
Titular: Combinatul Chimic, Drobeta, Turnu-Severin

PROCEDEU DE PURIFICARE A *p*-ETOXIACETANILIDEI

Brevet R.S.R. nr. 89827

Conform procedeului descris, *p*-etoxiacetanilida (fenacetina) se recristalizează în alcool izobutilic la temperatura de 25—110°C, în raport molar *p*-etoxiacetanilidă—alcool izobutilic sau izopropilic de 1/1—10 în prezența cărbunelui activ și a pirosulfitului de sodiu.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— asigură realizarea unui produs de înaltă puritate (99,5%) cu randamente de 95—97%;

— asigură stabilitatea produsului în timp;

— tehnologia este accesibilă și ușor reproductibilă;

— permite folosirea unor cantități reduse de solvenți.

Dosar nr. 115997
Data înregistrării: 15.10.85
Data publicării: 30.07.86
Int. Cl.[4]: CO7C103/75

Titular: Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm", București

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la constantele elastice ale cristalelor cubice. S-au calculat constantele elastice de ordinul 2 şi 3 ale solidelor cristalizate în sistem cubic prin extinderea ecuaţiilor obţinute de Schofield. Constanta elastică de ordinul 3, C_{III}, a fost evaluată prin extinderea ecuaţiilor dezvoltate pentru lichide. Cu toate aproximaţiile izotropice inerente teoriilor pentru starea lichidă, în general absente la solide, s-a constatat că rezultatele prezintă o bună concordanţă. Se redau variaţiile costantelor elastice cu temperatura în cazul Al şi Ag.

GOPALO RAO, R.V. şi GUPTA, B. D., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 12, dec., 1985, p. 965—969.

T.S.

Studii spectrale asupra interacţiunii iodului cu tiazoli. Operînd la mai multe temperaturi şi făcînd apel la spectrofotometrie, s-au studiat complecşii moleculari donori-acceptori de electroni între tiazol (şi unii dintre derivaţii săi) şi iod, în mai mulţi solvenţi. S-au determinat caracteristicile spectrale, constantele de echilibru (K), coeficienţii de extincţie (ε), şi funcţiile termodinamice de formare (ΔH^0, ΔG^0, ΔS^0). S-a constatat că datele sînt în acord cu un echilibru stoichiometric 1:1, şi anume $D+I_2 = DI_2$ „complex extern". Complecşii obţinuţi în EDA sînt de tip "n-σk", în care atomul de azot din tiazol este centru donor. În plus, s-a discutat efectul solvenţilor asupra valorilor K, în funcţie de echilibrele solvit-solvit şi solvit solvent, care sînt în competiţie.

ABDEL-HAMID, R. şi alţii, Can. J. Chem., 65, nr. 3, mart. 1987, p. 468—472.

T.S.

Controlul termodinamic al datelor de echilibru vapori-lichid. Seriile de date cu o precizie corespunzătoare pot fi selecţionate din multitudinea datelor de echilibru vapori—lichid existente în literatură, prin utilizarea metodelor de control termodinamic. Autorii şi-au propus elaborarea unei metode de control termodinamic care poate fi utilizată practic pentru toate sistemele binare şi poate fi extinsă şi la testarea datelor de măsurare a echilibrului în sisteme vapori-lichid multicomponente. Ca bază a fost aleasă metoda pentru calculul echilibrului într-un sistem izoterm elaborată de Van Ness, Mixon şi colab. Autorii au rezolvat prin calculul compoziţiei de vapori la echilibrul vapori-lichid, testarea termodinamică atît pentru sistemele izoterme, cît şi pentru cele izobare binare. În metodă s-a înglobat coeficientul de corecţie pentru vapori exprimînd comportarea neideală a fazei de vapori. Cu ajutorul ecuaţiei Gibbs-Duhem a fost rezolvată luarea în consideraţie a valorilor entalpiilor de amestecare, care, în cazurile izobare, nu pot fi întotdeauna neglijate. Pentru studiul sistemelor binare cu miscibilitatea nelimitată, autorii au elaborat o metodă de calcul care consideră ca puncte de reper datele de măsurare fundamentale, cu evitarea ajustării curbelor de puncte de fierbere respectiv de tensiuni. Cu ajutorul metodei astfel extinse, au fost efectuate calcule şi pentru controlul termodinamic al sistemelor ternare.

KOLLÁR-HUNEK, K. KEMÉNY, S., THURY, E. şi MANCZINGER, J., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 4, apr. 1987, p. 152—157.

A.W.

Studiul conductometric al disocierii acidului picric în 2-metoxietanol şi 1,2-etandiol. Operînd la temperaturi între −10 şi 80°C şi făcînd apel la conductometrie, s-au măsurat constantele de disociere ale 2,4,6-trinitrofenolului (acid picric) în 2-metoxietanol şi în 1,2-etandiol. S-au discutat constantele determinate în cei doi solvenţi şi s-au analizat comparativ, în funcţie de proprietăţile fizice ale solvenţilor respectivi. S-a constatat că valorile acestora variază cu temperatura şi sînt verificate de ecuaţii de tipul $\ln K = A + BT + C/T + D\ln T$. În plus, au fost evaluate şi discutate funcţiile termodinamice.

FRANCHINI, G., ORI ,E., şi alţii, Can. J. Chem., 65, nr. 4, apr. 1987, p. 722—726.

T.S.

Dilatometru pentru măsurarea excesului de volum al amestecurilor ternare. Se descrie un nou tip de dilatometru proiectat pentru determinarea directă a excesului de volum al amestecurilor ternare. Testarea acestuia s-a făcut prin măsurarea excesului de volum al unor amestecuri binare benzen-ciclohexan, rezultatele fiind în foarte bună concordanţă cu cele raportate de alte laboratoare. De asemenea, dilatometrul a fost utilizat pentru determinarea excesului de volum la 35 amestecuri benzen—tetraclorură de carbon—ciclohexan, la 298,15 K. Au fost analizate două metode de însumare a contribuţiilor binare şi s-au calculat efectele ternare de volum pentru aceste amestecuri.

LARK, B. S., SINGH, S. şi KAUR, S., J. Ind. Chem. Soc., **63**, nr. 5, mai 1986, p. 499—502.

T.S.

Extracţia şi transportul unor ioni într-o membrană lichidă conţinînd eter-coroană. A fost studiat mecanismul transportului de ioni printr-o membrană lichidă conţinînd un eter-coroană drept purtător. În cazul de faţă, membrana a fost o soluţie 0,1 mol. dm^3 de dibenzo-18-coroană-6 (DB18C6) în tetracloretan. Soluţia fazei-sursă a fost o soluţie apoasă 0,1 mol. dm^3 de KNO_3. Pentru investigarea influenţei solventului membranei asupra transportului de ioni au fost folosiţi diferiţi solvenţi organici avînd diverse constante dielectrice. Au fost efectuate măsurători privitoare la fluxul de sare, coeficientul de distribuţie în faza-membrană şi potenţialul de membrană. S-a constatat că fluxul de sare creşte cu activitatea soluţiei fazei-sursă. Influenţa activităţii sării asupra coeficientului de distribuţie variază, funcţie de solventul membranei. Activitatea sării influenţează şi raportul dintre mobilitatea cationului şi mobilitatea anionului. Acest raport creşte cu creşterea hidrofobicităţii solventului membranei. El descreşte cu creşterea constantei dielectrice a solventului (o indicaţie a hidrofobicităţii solventului). În cazul cationilor, deşi selectivitatea transportului este controlată de mărimea inelului coroanei, hidrofobicitatea influenţează şi ea fluxul de sare şi ca urmare, fluxul unor cationi mari, hidrataţi, este mare. În cazul anionilor, fluxul este puternic influenţat de gradul de hidratare a anionilor, deoarece constantele de stabilitate ale complecşilor eterului-coroană cu anioni hidrofobi sînt foarte mari. Cercetîndu-se influenţa numărului liotropic al anionului asupra fluxului de sare, s-a constatat că fluxul printr-o membrană conţinînd DB18C6 ca purtător creşte cu numărul liotropic. Fluxul de sare printr-o membrană care nu conţine purtător creşte de asemenea cu creşterea numărului liotropic, dar într-o măsură mult mai mică decît în primul caz. Coeficientul de distribuţie creşte cu numărul liotropic în mod similar fluxului de sare.

SAKIM, M., HAYASHITA, T., YAMABE, T. şi IGAWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 4, apr. 1987, p. 1 289—1 293.

E.B.

Generarea şi reacţiile unor radicali anorganici. Sînt prezentate sumar metodele de generare a unor radicali anorganici prin iradiere şi sînt discutate proprietăţile acestora cu referiri mai detaliate asupra radicalului carbonat. De asemenea, sînt analizate mecanismele de reacţie cu diverse tipuri de substraturi organice, ca amine aromatice şi amine alifatice aciclice şi ciclice. Radicalul carbonat formează un aduct cu aminele aromatice prin atac electrofil; aductul disociază formînd cationul $ArNH^{\cdot}{}_2^-$ şi CO_3^{2-}. Aminele alifatice reacţionează printr-un mecanism dublu cu extragere de hidrogen şi transfer de electron. Aminele terţiare reacţionează prin transfer de electroni, iar cele primare şi secundare probabil prin extracţie de hidrogen.

ELANGO, T. P., RAMAKRISHNAN, Y. şi KURIACOSE, J. C., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 12, dec. 1985, p. 1033—1037.

T.S.

Reacţii rapide ale radicalilor anionici organici cu halogenuri organice în triamida acidului hexametilfosforic studiate cu ajutorul radiolizei cu impulsuri. Pentru înţelegerea factorilor care determină reactivitatea unor radicali anionici organici faţă de unele halogenuri organice, a fost studiată, prin radioliză cu impulsuri, cinetica reacţiilor radicalului anionic dietilfumarat (DEF^-) şi radicalului anionic al fluorenonei (Fl^-) cu diferite halogenuri organice (RX = bromură de etil,

de izopropil, de *terț*-butil, de alil de benzil și iodură de etil), în triamida acidului hexametilfosforic (HMPA), la temperatura camerei. S-a constatat că DEF^- reacționează cu RX în mod foarte eficient. Reacția cea mai plauzibilă ar fi o reacție de substituție de tip S_N2, iar radicalul rezultat ar trebui să fie radicalul R-aduct al DEF. Viteza de reacție nu este afectată cînd R se schimbă de la etil la o grupă mai voluminoasă, cum este izopropil. Constanta de viteză, k, la aceste reacții a fost corelată cu potențialul de reducere (E_{red}). Pentru interpretarea corelației dintre k a reacției S_N2 și E_{red} al reactanților s-au folosit voltamogramele ciclice ale soluțiilor halogenurilor organice în HMPA. În afară de interpretarea prin diagrame de corelație VB, rezultatele au fost interpretate și prin corelația viteză-echilibru în cadrul unei rețele de reacții S_N2. În cazul reacțiilor între Fl^- și RX, nu s-a constatat nici o relație între k și E_{red} al RX. S-a observat că k este determinată de efectul steric și cel de rezonanță ale grupelor R, ceea ce este obișnuit reacțiilor tipice S_N2. Ea este redusă cu două ordine de mărime de către efectul steric atunci cînd R se schimbă de la etil la grupa mai mare izopropil sau *terț*-butil, dar rămîne mare din cauza efectului de rezonanță al lui R atunci cînd R se schimbă de la etil la grupa alil sau benzil. Diferență dintre Fl^- și DEF^- la impiedicarea reacțiilor S_N2 de prezența unei grupe mai mari R poate fi interpretată prin lungimea unor legături din starea de tranziție.

HONDA, E., TOKUDA, M., YOSHIDA, H. și OGASAWARA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 3, mart. 1987, p. 851—855.

E.B.

Cinetica decarboxilării oxidative a acidului benzilic cu N-bromzaharină. S-a investigat cinetica decarboxilării oxidative a acidului benzilic cu N-bromzaharină în amestecuri binare de solvenți acid acetic—apă, în prezența acetatului mercuric. Reacția este de ordinul unu față de oxidant și de ordin fracționar față de substrat. Viteza crește cu mărirea $[H^+]$. Adaosuri de perclorat de sodiu, sulfat și acetat de sodiu accelerează viteza, pe cînd zaharina produce un efect de întîrziere. Sînt evaluați parametrii de activare și este sugerat un mecanism care implică formarea unui complex 1:1.

MISHRA, U., SHARMA, K. și SHARMA, V. K., J. Ind. Chem. Soc., 63, nr. 6, iun. 1986, p. 586—588.

T.S.

Cinetica de reacție și selectivitatea hidrogenolizei dimetil-succinatului pe catalizatori pe bază de cupru. S-a studiat hidrogenoliza în fază de vapori a dimetil-succinatului furnizînd 1,4-butandiol, prin intermediul monoesterului intermediar, pe o largă gamă de catalizatori pe bază de cupru. Pentru toți catalizatorii, cinetica de reacție a fost descrisă în mod corect printr-un model de tip Langmuir-Hinshelwood, în care dimetil-succinatul adsorbit disociativ reacționează cu hidrogen molecular adsorbit. Diferențele de activitate între diverșii catalizatori s-au dovedit a fi legate de aria suprafeței de cupru și de constanta de echilibru pentru adsorbția hidrogenului, K_H. Adăugarea de zinc la catalizator a redus atît activitatea, cît și selectivitatea, în comparație cu cuprul pur. Cele mai bune selectivități și activități ridicate, ducînd la randamente în 1,4-butandiol îmbunătățite, au fost obținute utilizînd drept catalizatori cupru Raney și cupru-crom Raney.

KOHLER, M. A., WAINWRIGHT, M. S., TRIMM, D. L. și CANT, N. W., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 4, apr. 1987, p. 652—656.

A.W.

Polimerizarea metacrilatului de metil în sisteme neagitate. A fost studiată cinetica polimerizării radicalice a metacrilatului de metil cu un agent de transfer de fază, la 60°C, utilizînd ca inițiator $K_2S_2O_8$, ca agent de transfer de fază bromura de tetrabutilamoniu (Bu_4NBr) și ca solvent acetat de etil, fără agitare. S-a constatat că viteza de polimerizare este proporțională cu $[K_2S_2O_8]^{0,5}$ $[Bu_4NBr][M]$ cînd volumul fazei apoase (V_w) este mic în comparație cu volumul fazei organice (V_0), $V_w/V_0 = 0,1$. Ordinul de reacție în raport cu V_w/V_0 este 0,15.

GUPTA, G. N. și MANDAL, B. M., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 12, dec. 1985, p. 949—952.

T.S.

Caracterizarea centrelor active catalitic ale unor catalizatori din oxid mixt Bi/Mo prin schimb de cationi. Oxidarea selectivă a propenei la acroleină, pentru fabricarea acidului acrilic după procedeul în două etape, cu acroleina drept etapă intermediară, are loc în prezență de catalizator din oxid mixt Bi/Mo, ca o reacție paralel-consecutivă. Considerînd că la catalizatorii din oxid mixt Bi/Mo, oxidul este conținut atît sub formă ionică cît și legat covalent, autorii au încercat, în cadrul studiului lor, ca, prin schimb de cationi în catalizatorii din oxid mixt Bi/Mo, să caracterizeze centrele active catalitic din acești catalizatori. Prin schimb de cationi cu soluții de ioni de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase sau Pb^{2+} și Cr^{3+} în catalizatorii de oxid mixt Bi/Mo cu structură stratificată se formează molibdații corespunzători. Concomitent se produce o scădere a activității catalitice la oxidarea selectivă a propenei și o micșorare a intensității benzilor de absorbție în IR a structurii de dioxomolibden. Rezultatele experimentale obținute sînt argumente pentru considerarea că centrele active catalitic din catalizatorii din oxid mixt Bi/Mo sînt cationi de dioxomolibden cu participare accentuată de legătură π la legătura molibden-oxigen și că această participare este cea mai accentuată atunci cînd structurile de dioxomolibden se găsesc în faze cu structură stratificată. Rezultatele experimentale susțin și mecanismul reacției propus de autori, anume „monocentric", după care mecanismul de reacție pentru formarea acroleinei poate fi descris ca o reacție de adiție de liganzi a oxigenului legat atomic de propena chimisorbită π-alilic, iar cel pentru sinteza totală, ca o reacție de adiție de liganzi a oxigenului legat atomic de propena π-chimisorbită în sfera de coordinație a cationilor de molibden cu structură dioxo.

KRIPYLO. P., RAUHUT, U., SCHIEDEBERG, U. și BECK, L., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 5, mai 1987, p. 211—213.

E.B.

Utilizarea unor compuși organo-metalici ai nichelului, molibdenului, cromului și wolframului la prepararea unor catalizatori eterogeni. Sînt descrise diferite noi metode de preparare a unui număr mare de compuși organo-metalici pe bază de Ni, Mo, Cr și W, utilizați apoi în cataliza eterogenă. Cu toate că sinteza noilor compuși organo-metalici implică anumite dificultăți, producerea acestora este pe deplin justificată, dată fiind marea selectivitate și eficiență a catalizatorilor eterogeni care conțin compușii arătați, depuși pe diferite materiale-suport. Sînt arătate domeniile de utilizare, actuale, ale catalizatorilor eterogeni pe bază de Ni, Mo, Cr și W.

JIRATOVA, K. și ROCEK, J., Chem. Prům. 37(62), nr. 5, mai 1987, p. 249—253.

G.G.

Cercetări pe catalizatori de hidrogenare Ni/Al_2O_3. Cercetările au fost întreprinse cu scopul găsirii unui catalizator eficient în procesele de hidrogenare în fază gazoasă, care să manifeste și o bună rezistență față de sulf. Eficace s-a dovedit un catalizator Ni/Al_2O_3 cu $m_{Ni}/(4m_{Ni} + m_{Al_2O_3}) = 0,60$. Catalizatorii de Ni/Al_2O_3 tabletați au fost obținuți prin precipitare pe böhmit, respectiv α-Al_2O_3. Sînt discutați interacțiunile parametrilor lor esențiali. Porozitatea produselor de precipitare este determinată de condițiile de precipitare. Produsele cu porozitate relativ mică necesită presiuni mici la tabletare, pentru realizarea rezistenței la plesnire. Dacă la reducere se produce o mare mărire de volum, atunci rezistența scade simțitor și trebuie aplicate presiuni mari. Volume mari de macropori și conținuturi ridicate de nichel metalic sînt legate de rezistențe mici la plesnire. Pentru realizarea unor suprafețe mari de nichel la catalizatorii reduși este necesar un înalt grad de reducere. Pornind de la rezultatele acestor cercetări, la VEB Leune = Werke „Walter Ulbricht" (R.D.G.) a fost dezvoltat catalizatorul Kt. 6526 și produs în cantități de tone, cu bună reproductibilitate. Avantajele lui față de precursorul său Kt. 6524 în ceea ce privește macroporozitatea și mărimea suprafeței de nichel sînt oglindite net în activitatea mai bună la hidrogenare.

WILDE, M., KRAFT, M., SCHÖDEL, R. și KRAAK, P., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 5, mai 1987, p. 214—217.

E.B.

Aromatizarea selectivă a parafinelor uşoare pe catalizatori bifuncţionali de silicat de galiu schimbat cu ioni de platină. S-a studiat conversia directă a propanului în hidrocarburi aromatice pe H-ZSM-5 schimbat cu ioni de Ga (Ga/H-ZSM-5), H-ZSM-5 schimbat cu ioni de Pt (Pt/H-ZSM-5), silicat de galiu avînd structura pentasil de deschidere a porilor (silicat de Ga) şi silicat de Ga schimbat cu ioni de Pt (Pt/silicat de Ga). Dintre catalizatori, Pt/silicat de Ga a prezentat cea mai bună performanţă; conversia propanului respectiv selectivitatea în aromatice, au atins 92,3%, respectiv 60,7%, la 600°C. Deşi Ga/H-ZSM-5 cu conţinut mic de Ga a fost activ şi selectiv pentru aromatizarea propanului, creşterea conţinutului de Ga nu a îmbunătăţit performanţa. În cazul silicatului de Ga, cantităţi diverse de Ga au fost încorporate în reţeaua cristalului de silicat, devenind astfel mai activ şi mai selectiv decît Ga/H-ZSM. Cu toate că Pt/H-ZSM-5 era mai activ decît silicatul de Ga, primul catalizator nu era selectiv pentru aromatizare. Pt/silicat de Ga a fost eficient şi în aromatizarea unor parafine uşoare ca etanul, butanul şi pentanul. S-a stabilit, de asemenea, că Pt în Pt/silicat de Ga are un rol important în reducerea degradării catalizatorului şi în regenerarea cu aer a catalizatorului degradat. Autorii explică comportarea catalitică a Pt/silicat de Ga prin rolurile bifuncţionale ale Pt şi Ga.

INUI, T., MAKINO, Y., OKAZUMI, F., NAGANO, S. şi MIYAMOTO, A., Ind. Eng. Chem. Res. 26 nr. 4 apr. 1987 . 647—652.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a paladiului (II), osmiului (VIII) şi iridiului (III) cu 2-metil-1, 4-naftochinon-4-oximă. Se prezintă o metodă pentru determinarea paladiului (II), osmiului (VIII) şi iridiului (III) folosind 2-metil-1, 4-naftochinonmonoxima drept reactant. Metoda se bazează pe formarea unor complecşi: 1:1 (M:L), de culoare galbenă, în cazul paladiului (II), şi 1:2, de culoare brună, în cazul osmiului (VIII) şi iridiului (III). Complecşii sînt insolubili în apă, dar solubili în 1-butanol. Legea lui Beer este respectată pentru concentraţii pînă la valorile respective de 11,91, 29,48 şi 13,7 p.p.m., domeniile de concentraţii optime pentru determinarea corectă a celor trei metale fiind, respectiv, 1,58—10,47, 3,02—23,99 şi 1,6—11,5 p.p.m. Sensibilitatea, în termenii definiţiei lui Sandell, este: 0,012 μg Pd/cm², 0,025 μg Os/cm² şi 0,014 μg Ir/cm² pentru $\log I_0/I = 0{,}01$, cu absorbtivitate molară $8{,}6 \cdot 10^3$, $7{,}6 \cdot 10^3$ şi $1{,}26 \cdot 10^4$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Devierile standard de absorbanţă sînt, respectiv, 0,003, 0,0024 şi 0,0024. S-a studiat influenţa diverşilor ioni străini asupra determinării paladiului, osmiului şi iridiului după procedura recomandată şi s-a constatat că majoritatea metalelor asociate nu interferează. Pentru verificarea metodei, s-au făcut determinări de Pd(II) în soluţii sintetice similare celor ale aliajelor de paladiu, precum şi determinări de Os (VIII) în amestecuri sintetice corespunzătoare osmiridiului, obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare.

SHRAVAH, K. şi SINDHWANI, S. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 3, mart. 1987, p. 1135—1139.

E.B.

Determinarea continuă a umidităţii superfosfatului granulat. A fost pusă la punct o nouă metodă radiometrică pentru determinarea umidităţii îngrăşămintelor granulate, în particular a superfosfatului granulat. Aparatura de lucru constă dintr-un detector de neutroni, iar sursa de iradiere foloseşte un amestec de izotopi ^{241}Am-Be. Au fost stabilite experimental valorile variaţiei numărului de impulsuri, înregistrate de detector, în funcţie de umiditatea materialului granulat din tamburele de granulare şi din depozite de stocare.

VOTAVA, P., CASTEK, D., KOMINEK, A., SMEJKAL, Z. şi KUCHLER, M., Chem. Prům., 37 (62), nr. 3, mart. 1987, 138—141.

G.G.

Sistem cu dublu efect pentru analiza prin cromatografie de gaze a benzinelor. Este descrisă o metodă de cromatografie de gaze propusă pentru separarea hidrocarburilor pe clase şi numărul atomilor de carbon, cu aplicabilitate pentru analiza cantitativă a fluxurilor C_4-C_{11} din produsele de rafinărie. Metoda utilizează coloane cu umplutură pentru separarea simultană prin cromatografie de gaz-lichid a hidrocarburilor aromatice şi prin cromatografie de gaz-solid a naftenelor şi a izo- şi *n*-parafinelor. Sînt prezentate rezultatele obţinute la analiza unor produse curente de rafinărie din diverse surse.

FABIANI, L., Riv. dei Comb., 61, nr. 1, ian. 1987, p. 6—11.

T.S.

Utilizarea analizorului automat funcţionînd cu diverşi detectori pentru analizele de medicamente. Măsurarea conţinutului de substanţe active prin metode statistice este mult răspîndită în controlul farmaceutic şi poate fi realizată numai prin analizoare automate, datorită numărului foarte mare de asemenea determinări. În laboratorul de control al autorilor, trei analizoare automate operează cu detecţie spectrofotometrică, voltametrică şi fluorimetrică. Controlul, prelucrarea semnalelor şi a datelor sînt efectuate prin computere personale. În articol se redă analiza practică a trei tehnici de dozare a probelor, precum şi condiţiile de măsurare a peste 40 preparări farmaceutice efectuate cu analizorul automat.

PAP-SZIKLAY, ZS., MÁRTON-PUZSÁR, E., BERTHA-SOMODI, ZS. şi PÉTER, I., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 4, apr. 1987, p. 171—176.

A.W.

Amperometrie pe electrozi pe bază de precipitat. Autorii au arătat că, cu ajutorul unui sistem de măsurare adecvat, este posibilă utilizarea electrozilor pe bază, de precipitat pentru determinări amperometrice. Promiţător este faptul că rezultatele măsurătorilor furnizează corelaţii lineare curent-concentraţie în acel domeniu de concentraţie, în care electrozii de bază (de exemplu AgCl), ca senzori potenţiometrici, manifestă un răspuns sub-nernstian.

KISS, GY. şi CSERFALVI, T., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 5, mai 1987, p. 215—218.

A.W.

Studiul influenţei matricei la determinarea prin absorbţie atomică a conţinutului de ioni metalici al complecşilor de tipul zahărului. Autorii au studiat determinarea prin absorbţie atomică a ionilor de Cu(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II), Cr(III) şi Cr(VI), în prezenţă de glucoză, sorbită şi manită, utilizînd atomizarea în flacără de aer-acetilenă. Ei au studiat influenţa *p*H-ului mediului, a raportului molar dintre ligand şi metal, a înălţimii observaţiei, precum şi a raportului aer-acetilenă asupra absorbţiei diferitelor metale. Autorii presupun că, funcţie de *p*H, se formează complecşi cu volatilitatea şi capacitatea de disociere diferite, a căror disociaţie termică furnizează cantităţi diferite de atomi metalici, în comparaţie cu soluţia lipsită de ligand, pentru echilibrul dinamic metal-oxid metalic format în flacără. În cazul tuturor ionilor metalici se pot găsi, parametrii experimentali, cu respectarea cărora se poate efectua determinarea prin absorbţie atomică a respectivilor ioni fără perturbări din partea liganzilor. Manita măreşte considerabil absorbţia ionilor de Cr(III) şi Cr(VI). Această constatare poate servi la mărirea sensibilităţii şi preciziei analizei prin absorbţie atomică a cromului.

VERES, S. şi STRURZ, E., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 5, mai 1987, p. 199—204.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii cu privire la schimbătorul de ioni din oxid de zirconiu (IV) hidratat. I. Proprietăţi de schimb ionic şi influenţa tratamentului termic. A fost efectuat un studiu pentru stabilirea unei metode de sinteză reproductibile pentru obţinerea oxidului de zirconiu (VI) hidratat, cît şi a proprietăţilor lui de schimbător de ioni şi a influenţei tratamentului termic. Pe baza testărilor efectuate cu privire la concentraţia soluţiei apoase de $ZrOCl_2$, natura soluţiei alcaline folosite de precipitare, valoarea *p*H-ului în timpul precipitării etc., s-a stabilit că metoda optimă, reproductibilă, de sinteză a schimbătorului de ioni este hidroliza soluţiei de $ZrOCl_2$ la *p*H = 9,3, prin adăugare de NH_3 aq. Randamentul realizat a fost peste 90%. Materialul sintetizat prezintă proprietăţi de schimbător de ioni amfoter, avînd un punct izoelectric apropiat de *p*H = 6,5.

Afinitatea pentru cationi descreşte în ordinea: metale tranziţionale > metale alcalino-pămîntoase > metale alcaline. Faptul că afinitatea pentru ionii metalelor alcalino-pămîntoase este mai mare decît cea pentru ionii metalelor alcaline arată ce influenţă au interacţiunile electrostatice între contraioni şi centrele de schimb ionic asupra selectivităţii schimbătorului de ioni. Ordinea de selectivitate pentru metale tranziţionale, $Fe^{3+} \gg UO_2^{2+}$, $Th^{4+} \gg Am^{3+} > Eu^{3+} > Ce^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$, indică tendinţa generală pe care schimbătorul de ioni o manifestă de preferinţă pentru ionii metalelor tranziţionale cu o sarcină ionică mai mare şi o rază cristalină mai mică. Valorile coeficienţilor de distribuţie, K_d, (la $pH = 4$) sînt strîns legate de primele constante de hidroliză şi de primele constante de stabilitate ale acetato-complecşilor metalelor tranziţionale. Ionii metalelor tranziţionale formează o legătură covalentă cu grupele OH din schimbătorul de ioni. Prin tratament termic, grupele OH sînt condensate şi nu se mai restabilesc chiar dacă probele supuse unui tratament termic sînt scufundate în apă. Astfel, cantitatea de apă conţinută în schimbătorul de ioni imediat după un tratament termic la 70°C a fost redusă la circa 30% din valoarea iniţială, apoi a descrescut gradual cu creşterea temperaturii ajungînd la zero la 400°C. Între 400 şi 550°C, centrele de schimb ionic au fost complet distruse.

INOUE, Y. şi YAMAZAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 3, mart.1987, p. 891—897.

E.B.

Reacţiile ionilor de calciu cu acizii comuni din plante. Lucrarea prezintă un stadiu asupra complecşilor binari şi ternari de calciu cu acid citric, malic, succinic şi tartric conţinuţi de plante, în sprijinul elucidării mecanismului de absorbţie, transport şi stocare a calciului în biosisteme. Investigaţiile au fost făcute cu ajutorul analizei elementare şi titrării conductometrice. Datele de titrare conductometrică indică formarea complecşilor binari calciu-citrat 1:1 şi 1:2 şi calciu-malat şi-tartrat 1:2. De asemenea, au fost puşi în evidenţă complecşii terţiari calciu-malatocitrat, -malatosuccinat, -tartratocitrat, -tartratomalat şi -tartratosuccinat 1:1:1 şi calciu-malatosuccinat 1:1:2. Au fost izolaţi în stare solidă complecşii calciu-citrat şi tartrat 1:1.

BANERJEE, A.K., RAO, T.V.R.K. şi ROY, S. K., J. Indian Chem. Soc., **63**, nr. 5, mai 1986, p. 460—462.

T.S.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţiile 1, 4-bis(trimetilsilil)-1, 4-dihidropiridinelor cu compuşi carbonilici: o nouă metodă pentru sinteza regioselectivă a 3-alchilpiridinelor. Este descrisă o nouă metodă de sinteză pentru obţinerea 3-alchilpiridinelor din piridine. Pentru această sinteză, metoda de preparare a 1, 4-disilil-1, 4-dihidropiridinei (din piridină, clortrimetilsilan şi pulbere de litiu, în tetrahidrofuran anhidru) a fost aplicată la 2-metil-, 3-metil- şi 4-metilpiridine, obţinîndu-se 1, 4-bis (trimetilsilil)-1, 4-dihidropiridinele corespunzătoare, cu bune randamente. În prezenţa unor cantităţi catalitice (10% mol) de fluorură de tetrabutilamoniu, dihidropiridinele reacţionează cu diverse aldehide şi cetone conducînd la 3-alchilpiridine. Se discută mecanismul posibil al reacţiei în cazul reacţiei dintre 1, 4-bis (trimetilsilil)-1, 4-dihidropiridinei cu *p*-metilbenzaldehidă.

TSUGE, O., KANEMASA, S., NARITOMI, T. şi TANAKA, J., Bull, Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 4, apr. 1987, p. 1497—1504.

E.B.

Cicloadiţia metilidelor de piridiniu cu olefine deficitare în electroni şi eliminarea, cu ajutorul silicagelului, a piridinelor din cicloaducţi: o nouă metodă de alchilare sau hidroalchilidenare a olefinelor. Metilidele de piridiniu avînd o grupă stabilizatoare de anion, ca, de exemplu, benzoil, 2-furoil, acetil, metoxi- şi etoxicarbonil, ciano sau *p*-nitrofenil, pot fi generate cu uşurinţă în situ prin tratarea halogenurilor de 1-alchilpiridiniu corespunzătoare cu o bază slabă, cum este trietilmina. Dacă este prezentă o olefină care are la cei doi carboni două grupe ce pot extrage electroni (dipolarofilă olefinică), cum ar fi maleimide N-substituite, citraconimida, dimetilmaleat, dimetilfumarat, 1, 2-dibenzoiletilena, metilidele de piridiniu sînt captate de olefina şi rezultă cicloaducţi stereoselectivi, cu bune randamente. Trataţi cu silicagel, aceşti cicloaducţi elimină cu uşurinţă piridine. Astfel, de exemplu, prin cicloadiţia metilidelor de piridiniu la maleimide, urmată de eliminarea de piridine, rezultă itaconimide. Secvenţa este o nouă metodă de alchilare sau hidroalchilidenare a olefinelor.

TSUGE, O., KANEMASA, S. şi TAKENAKA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, nr. 4, apr. 1987, p. 1489—1495.

E.B.

Influenţa 1,2-dicloretanului asupra procesului de oxidare a etilenei pînă la etilenoxid, pe catalizator de argint. S-a cercetat, la scară de laborator, într-un reactor alimentat continuu, procesul de oxidare a etilenei pînă la etilenoxid, în prezenţa unui catalizator staţionar pe bază de argint. Catalizatorul utilizat conţinea 8,7% Ag şi 0,62% Ba, depuşi pe un suport de α-Al_2O_3, cu granulaţia de 6—8 mm. S-au supus la oxidare amestecuri cu un conţinut de 5,7% etilenă şi 7% oxigen (restul fiind azot), precum şi amestecuri cu 3,5% etilenă şi aer. În ambele tipuri de amestecuri s-au adăugat 0,001—4,55 p.p.m. 1, 2-dicloretan, urmărindu-se influenţa concentraţiei acestuia asupra gradului de conversie şi a selectivităţii procesului. Din curbele experimentale trasate rezultă condiţiile optime de adaos, în funcţie de parametrii de lucru. S-au stabilit condiţiile de regenerare a catalizatorului.

WASILEWSKI, J. şi TOMASZEK, B., Prem. Chem., **66**, nr. 2, febr. 1987, p. 85—87.

G.G.

Procesul de obţinere a coloranţilor tetraclormetan şi tetracloretilenă. Într-o instalaţie de laborator s-a cercetat procesul de clorurare continuă, la temperaturi ridicate (500—700°C), a fracţiunilor reziduale rezultate de la fabricarea clorurii de alil, în vederea obţinerii tetraclormetanului şi a tetracloretilenei. S-a stabilit că la temperatura de 600°C se obţin randamentele optime de clorurare, în vederea producerii solvenţilor menţionaţi, concomitent cu concentraţiile minime ale produselor secundare. Din datele experimentale prezentate rezultă că procedeul propus poate constitui o formă economică de valorificare a deşeurilor din producţia clorurii de alil.

POKORSKA, Z., PISARZEWSKA, E., ANDRYSIAK, A., KRUEGER, A. şi WASWK, W., Przem. Chem., **66**, nr. 2, febr. 1987, p. 88—91.

G.G.

Răşină poliaminocarbonilică pentru recuperarea uraniului din soluţii apoase. În stadiul actual de cercetări, una din metodele cele mai promiţătoare pentru recuperarea uraniului, UO_2^{2+}, din soluţii diluate implică răşini chelante, puternic selective şi puţin influenţate de prezenţa unor ioni străini, chiar prezenţi în concentraţii mai mari celei a uraniului. Răşinile schimbătoare comune, puţin selective, sînt de fapt puţin economice, atît în cazul apei de mare, cît şi în cazul unor leşii acide sau alcaline. Formarea selectivă de complecşi chelaţi pe materiale absorbante insolubile şi chimic stabile trebuie să ţină seamă de faptul că UO_2^{2+}, avînd structură liniară, tinde să coordoneze, pe un plan ecuatorial, 3, 4 sau 5 atomi donori, de oxigen sau azot. În articol se descrie un procedeu de sinteză a unei răşini chelante cu matrice poliamidică, conţinînd atomi de oxigen şi de azot în unitate repeditivă (tri- şi tetradentată). Răşina a fost obţinută prin condensarea poliamidei comerciale tetraetilpentamina cu formaldehidă, în prezenţă de acetonă sau diacetil. Cele două tipuri de răşini rezultate, carbonilică cu acetona şi dicarbonilică cu diacetil, s-au dovedit selective pentru uranil, care se poate fixa chiar din soluţii diluate. Testele de adsorbţie şi de regenerare au arătat că noua răşină, indicată ca poliaminocarbonilică, au arătat că cea mai mare capacitate de absorţie a UO_2^{2+} o manifestă răşina care conţine două grupe carbonilice vecine legate de funcţia aminică (răşină dicarbonilică); această răşină poate fi regenerată cu uşurinţă. Repetîndu-se testele de absorbţie/regenerare cu răşina dicarbonilică şi folosindu-se la absorbţie soluţii care conţin concentraţii ridicate de ioni care însoţesc uzual uranilul în apa de mare sau leşii metalurgice, s-a constatat că capacitatea răşinii este redusă sensibil de ionii străini, dar selectivitatea rămîne nealterată; analiza chimică a eluantului a arătat că aceşti

ioni străini nu sînt reţinuţi de răşină, chiar dacă în soluţie au fost prezenţi în concentraţii mari. Noua răşină chelatantă pare promiţătoare pentru recuperarea uraniului ţinîndu-se cont şi de faptul că sinteza şi modificările propuse implică reactanţi necostisitori şi poate fi efectuată cu tehnica uzuală de policondensare.

MAURA, G. şi RINALDI, G., Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 5, mai 1987, p. 77—81.

E.B.

Obţinerea şi studiul unor polimeri biologic activi. III. Chinidină legată covalent pe suport de dextran. Chinidină cu afect antiaritmic legată de dextran a fost sintetizată legînd esterul 6-aminohexanoilic al chinidinei de dextran parţial oxidat la aldehidă, printr-o legătură alchilaminică. S-a examinat influenţa condiţiilor de reacţie asupra reacţiei de condensare. Cantitatea maximă de produs polimer, conţinînd 188 mg de chinidină la 1 g produs, s-a obţinut la $pH = 8$, utilizînd cantităţi echivalente de reactanţi, în decurs de 20 ore ca timp de reacţie.

PAÓ. J., AZORI, M. şi TÜDÖS, F., Magy, Kém. Folyóirat, 93, nr. 5, mai 1987, p. 224—226.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Experimente bazate pe computer în tehnica reacţiilor. Aplicaţii la reacţii ale chimiei C_1. Comportarea sistemelor de reacţii chimice este determinată de conlucrarea reacţiilor chimice cu procese fizice de transport, cum sînt conductibilitatea termică, difuziunea şi curgerea. Pentru reacţii cu accentuat efect termic, dependenţele neliniare ale vitezei de reacţie de variabile de stare, cum sînt presiunea, temperatura şi concentraţia, au influenţă pregnantă asupra proprietăţilor sistemului. Deoarece reacţiile chimiei C_1 reprezintă sisteme multicomponente în mai multe faze, sesizarea precisă a parametrilor, cît şi depozitarea şi prelucrarea lor, au mare importanţă. Aceasta înseamnă că cercetarea experimentală trebuie automatizată prin aplicarea de microcalculatoare, respectiv de sisteme de calculatoare. În articol se discută importanţa proceselor informaţionale pentru tehnica reacţiilor şi trecerea la scară superioară. Modelul reacţiilor eterogene ale gazului de sinteză se bazează pe modelul parţial al cineticii transportului şi modelul parţial al cineticii reacţiilor, adică pe „hidrodinamică", „procese de transport" şi „cinetica reacţiilor". Pe această bază se pot stabili cercetările experimentale. Se dă schema cuplării modelului cu experimente. Se sublinează că este necesar că cercetările referitoare la tehnica reacţiilor să fie efectuate în două categorii de reactoare: reactoare de laborator pentru cercetarea reacţiilor chimice (în esenţă reactoare diferenţiale lipsite de gradient) şi reactoare tehnice mici (pentru simularea etapelor principale ale hidrodinamicii, transferului de masă şi de căldură, cît şi reactoare integrale pentru verificarea parametrilor modelului). Prin aceasta se măresc cerinţele referitoare la tehnica prelucrării informaţiilor, cît şi la hardware şi software. Sînt discutate etapele pentru legarea experimentelor efectuate pe scară de laborator, respectiv de tehnică mică, în aparate de diferite ordine de mărime, cu ajutorul unor microcomputere. Pentru prelucrarea complexului de automatizare a experimentelor sînt necesare cunoştinţe cu privire la experimentul ştiinţific, cît şi cunoştinţe cu privire la tehnica computerilor şi electronică, pentru ca cele două domenii — hardware şi software — să poată fi legate.

EBNER, L., WOLFF, H.—J., WIEDEMANN, K. şi STEINBACH, W., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 5, mai 1987, p. 208—211.

E.B.

Viteza de coborîre a flocoanelor şi forma particulelor. II. Pentru calcularea vitezei de coborîre a flocoanelor a fost propus un model, care ţine cont de mărimea, densitatea, forma şi porozitatea flocoanelor. Ţinînd seamă de parametrii şi de relaţiile de corecţie referitoare la forma şi porozitatea flocoanelor şi la influenţa peretelui, a fost stabilită o relaţie pentru viteza staţionară de coborîre a flocoanelor. S-a constatat că exactitatea vitezei precalculate pentru coborîrea flocoanelor este dependentă în special de exactitatea funcţiilor mărimile-densităţile flocoanelor şi mărimile-forma flocoanelor.

HEROLD, M. şi MÜLLER, H.—W., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 5, mai 1987, p. 203—204.

E.B.

Calcularea unei instalaţii de distilare în vid cu un sistem de program. Un sistem de program pentru simularea orientată topologic a unor sisteme de tehnologie de fabricaţie este alcătuit din trei părţi: un program executiv, programe de elemente şi subprograme. Structura tipică a unui asemenea program este ilustrată şi discutată. Sistemul de program a fost aplicat pentru calcularea unei instalaţii de distilare în vid pentru obţinerea de produse pentru instalaţii de cracare. Se prezintă schematic şi se descrie structura coloanei de distilare, deosebit de adecvată pentru aplicarea sistemului de program. În continuare este descrisă procedura pentru calcularea coloanei de distilare în vid. Cu acest program a fost apoi verificată funcţionarea unei coloane industriale de distilare în vid. Fluxurile de materiale au fost descrise pe baza cunoscutului concept referitor la pseudocomponente, iar echilibrele de faze şi entropiile au fost calculate. Rezultatele calculate au fost discutate în comparaţie cu cele obţinute prin măsurători, constatîndu-se o bună concordanţă. Sînt prezentate avantajele obţinute la aplicarea sistemului de program.

KLEEMANN, G., SCHRÖDER, B. şi SCHWARZER, O., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 5, mai 1987, p. 196—199.

E.B

Analiza reţelei de schimbătoare de căldură. I. Optimizare. Studiile anterioare de proiecte de reţele de schimbătoare de căldură (HEN = Heat-Exchanger Network) s-au bazat de obicei pe presupunerea că debitele şi temperaturile nominale sînt fixate. Totuşi, debitele optime implică întotdeauna un compromis economic între costurile de reciclu (care includ cel puţin o parte din costul HEN) şi o oarecare altă valoare. Astfel, problemele stabilirii debitelor şi proiectării HEN nu pot fi necuplate. Rezultatele studiilor pe trei cazuri, cînd costul materiilor prime excedentare depăşeşte totalul costului de energie, arată că se pot obţine economii de cheltuieli de aproximativ 1—6% cu integrare de energie utilizînd debite fixe şi temperaturi de aproximare fixe, în timp ce se pot obţine economii de cheltuieli de aproximativ 20—30% prin optimizarea simultană a debitelor cu integrarea de energie. S-a văzut, de asemenea, că calculul ariei minime Townsend şi Linnhoff este o bună aproximare pentru HEN în calcule de optimizare la nivelul conceptual al proiectului. Astfel, această simplă aproximare poate fi utilizată pentru a estima debitele optime, iar rezultatele pot fi folosite pentru a proiecta o reţea pentru proiecte preliminare. II. Evaluarea operabilităţii staţionare. În cazurile cînd proiectul optim al alternativelor de HEN are aproximativ aceleaşi costuri tehnologice, selecţia reţelei pentru proiectul final trebuie bazată pe operabilitatea procesului sau alte consideraţii. Majoritatea HEN nu este operabilă în condiţiile optime staţionare, adică, în mod normal ele pot tolera perturbări care micşorează sarcinile, dar nu pe acelea care măresc sarcinile şi nu există un număr adecvat de variabile de manipulare care să fie capabile să satisfacă condiţiile impuse de proces şi să optimizeze toate variabilele de proces semnificative Aceste tipuri de limitări de operabilitate pot fi identificate utilizînd numai consideraţii de regim staţionar şi în mod normal aceste limitări de operabilitate pot fi evitate printr-o supradimensionare adecvată şi prin montarea unor ocoliri în jurul schimbătoarelor. Studiile dinamice de operabilitate sînt simplificate simţitor dacă aceste limitări de operabilitate staţionară sînt îndepărtate înainte de efectuarea unui studiu dinamic.

TERRILL, D. L. şi DOUGLAS, J. M., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 4, apr. 1987, p. 685—691 şi 691 —696.

A.W.

Modelarea reactoarelor industriale. — Reactor pentru sinteza hidroxilaminodisulfatului de amoniu. Se prezintă modelul matematic al unui reactor (coloană în echicurent, cu umplutură) utilizat pentru sinteza industrială a hidroxilaminodisulfatului de amoniu. Modelul cuprinde o serie de ecuații diferențiale, în care se iau în considerație reacțiile chimice din soluția de sinteză, procesul de absorbție a SO_2 gazos și procesul de desorbție a oxizilor de azot. Modelul matematic teoretic este ilustrat printr-o aplicație numerică, bazată pe datele concrete ale sintezei industriale. Modelul propus permite optimizarea tehnologiei studiate, atît din punctul de vedere al randamentului produsului finit, cît și cel al protecției mediului înconjurător.

PASIUC-BRONIKOWSKA, W., RUDZINSKI, K., PACEK, A. și WIERBICKI, D., Przem. Chem., 66, nr. 1. ian. 1987, p. 18—22.

G.G.

Reactor progresiv de hidroliză discontinuă. În hidroliza lignocelulozei cu acid diluat, în vederea producerii de zaharuri fermentabile, condițiile care sînt destul de severe pentru a hidroliza celuloza cristalină sînt totodată destul de severe pentru a degrada zaharurile produse. Curgerea în contracurent a lichidelor și solidelor reduce la minim degradarea zahărului și diluarea produsului prin îndepărtarea zaharurilor din zona de reacție înainte să aibă loc o degradare substanțială. Reactorul progresiv discontinuu utilizează mai multe reactoare de percolare în serie pentru a simula curgerile în contracurent și păstrînd în același timp simplitatea reactorului cu percolare.

WRIGHT, J. D., BERGERON, P. W. și WERDENE, P. J., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 4, apr. 1987, p. 699—705.

A.W

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂȘĂMINTE

Modelarea, evaluarea și optimizarea sistemului de tehnologie de fabricație a cloratului de sodiu pe cale electrochimică. I. Introducerea și modelul de costuri pentru evaluarea variantelor de fabricație. Dintre cele patru procedee esențiale pentru obținerea cloraților alcalini, singurul procedeu relevant pentru fabricarea cloratului de sodiu este electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu în electrolizoare mono- și bipolare, urmată de cristalizare. În prima parte a unei serii de articole sînt discutate diferite variante pentru obținerea pe cale electrochimică a cloratului de sodiu urmată de cristalizarea produsului. Se arată că pentru evaluarea economică a sistemului electroliză—cristalizare trebuie să se cunoască costurile de investiții și de funcționare necesare pentru producția unei unități de masă clorat alcalin. Aceste cheltuieli specifice produsului sînt determinate în esență de transformarea pe cale electrochimică a substanțelor (electroliză), prelucrarea produselor apoase de electroliză (cristalizare) și recircularea substanțelor. Se face simularea unui model de costuri pentru fabricarea cloratului de sodiu pe cale electrochimică. Prin nomograme se prezintă costurile specifice pentru cristalizarea prin răcire cît și pentru concentrarea prin evaporare, urmată de cristalizare prin răcire. Cea mai favorabilă variantă o prezintă electroliza urmată de cristalizarea în vid. A fost stabilită o relație care descrie concentrația optimă de clorat în funcție de concentrații minime de clorură la alimentare.

NEUMANN, H.—P. și KARDOS, J., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 5, mai 1987, p. 205—208.

E.B.

Tehnologia de obținere a oxidului de aluminiu de puritate ridicată, prin procedeul electrochimic. A fost elaborat un nou procedeu industrial de producere a Al_2O_3 de puritate ridicată, bazat pe dizolvarea anodică a tablei de aluminiu de puritate ridicată. Procesul electrochimic se efectuează în celule de electroliză din PVC, legate în serie, folosind drept electrolit o soluție de NH_4Cl, de concentrație de 0,2 kM/cm^{-3}, la o intensitate de curent continuu de 400 ± 100 A pe serie, la temperatura de 40 ± 5°C. Electrozii sînt din tablă de aluminiu, sensul curentului fiind schimbat la trei ore. Pe catozi se depune o suspensie de hidroxizi de aluminiu, cu compoziție variabilă, care se separă din soluție, se usucă și se calcinează, obținîndu-se α-Al_2O_3. Consumul de energie este 35 000 kWh/t Al_2O_3 pur. Se discută schema instalației.

BOROCH, E., PRZYLUSKI, J. și KOLBRECKA, K., Przem. Chem., 66, nr. 1, ian. 1987, p. 35—37.

G.G.

Dezvoltarea procedeului Pauling pentru regenerarea acidului sulfuric rezidual. Cele mai importante procedee pentru regenerarea acidului sulfuric rezidual, scindarea termică reductivă și prelucrarea distilativă, au suferit dezvoltări importante în ultimii zece ani. Dintre procedeele distilative, procedeul Pauling are importanță, prin avantajele pe care le prezintă: mînuirea simplă și sigură a aparatelor, calitatea bună a acidului sulfuric de 96% obținut și marea flexibilitate a procedeului în ceea ce privește calitatea și cantitatea acidului sulfuric rezidual. Partea importantă a instalației este o coloană de distilare montată pe un cazan din fontă cenușie, care este încălzit cu gaze de ardere. Se folosește acid sulfuric rezidual de circa 70%. Pentru îndepărtarea impurităților organice, se poate adăuga în acidul sulfuric, acid azotic ca oxidant. În ultimii ani, au fost dezvoltate pentru cazanul de fierbere noi materiale de fontă cenușie, cu mai bună rezistență la coroziune. Au fost îmbunătățite de asemenea funcționarea agitatorului cazanului, construcția coloanei de distilare și cea a răcitorului de acid sulfuric. În plus purificarea gazelor reziduale, care părăsesc instalația, trebuie să răspundă unor cerințe mai strigente, ținînd seamă de compoziția din ce în ce mai complexă a acidului sulfuric rezidual.

VON PLESSEN, H. și SCHALLES, H., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 6, iun. 1987, p. 470—475.

F. B.

Precipitarea continuă a hexafluosilicatului de sodiu. În vederea îmbunătățirii tehnologiei de valorificare a fluorului din industria îngrășămintelor chimice, s-a cercetat procesul de precipitare continuă a Na_2SiF_6, folosind drept săruri de precipitare NaCl și Na_2SO_4. Utilizînd ca materie primă soluții industriale cu un conținut de 109 —160 g/l H_2SiF_2, s-a stabilit că precipitarea continuă a Na_2SiF_2 cu soluții de 300 g/l NaCl are loc în condiții optime în cazul unui exces de 40% NaCl, la un timp de retenție în reactorul de precipitare de circa 30 min. Precipitarea cu sulfatul de sodiu se realizează în mod optim cu soluții de 250 g/l Na_2SO_4, la un exces de 60% Na_2SO_4. Precipitarea continuă a Na_2SiF_6 se realizează cu randamente de circa 80%.

SÖHNEL, O., PELE, J. și KINISTR, J., Chem. Prům., 37 (62), nr. 3, mart. 1987, p. 135—138.

G.G.

Controlul dozării materiilor prime în procesul de fabricare a superfosfatului. A fost dedusă o relație matematică cu ajutorul căreia se poate calcula rapid și precis compoziția șarjei inițiale în fabricarea îngrășămintelor fosfatice. Relația se bazează pe valorile analizate a conținutului diferitelor forme de P_2O_5 din materia primă și pe valoarea coeficientului γ, care reprezintă raportul dintre cantitatea reală de H_2SO_4, necesară pentru descompunerea fosfaților, și cantitatea stoichiometrică de acid.

VOSOLSOBE, J., GLASER, V. și VIDENSKY. J., Chem. Prům., 37 (62), nr. 4, apr. 1987, p. 177—178.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Sinteza organică fotochimică. În decursul ultimelor decenii s-a extins considerabil aplicarea procedeelor fotochimice în diferite tehnologii industriale din domeniul industriei organice, cum sînt: clorurarea cu ajutorul radicalilor liberi: sulfoclorurarea; sulfooxidarea; nitrozarea ș.a. Reacțiile arătate se utilizează în mod curent în sinteza unor vitamine, medicamente și preparate aromatice. Sînt prezentate direcțiile actuale de dezvoltare a tehnologiilor organice fotochimice și se dau schemele constructive de principiu ale unor reactoare industriale. De asemenea se prezintă schemele instalațiilor industriale pentru fotoclorurarea parafinelor, fotoclorurarea benzenului și pentru producerea prin fotosinteză a alchilsulfonaților.

PERKOWSKI, J. și MILLER, J., Przem. Chem., 66, nr. 1, ian. 1987, p. 9—13

G.G

Amestecarea de dispersii apoase de polimetacrilat pentru acoperirea medicamentelor. Dispersiile apoase de copolimer al acidului metacrilic cu proprietăţi anionice pot fi amestecate împreună şi sînt de asemenea miscibile cu dispersii de esteri neutrii metacrilici, în orice proporţie. Astfel de amestecuri prezintă o temperatură scăzută de formare a filmului, filmele sînt mai moi şi manifestă o solubilitate gradată în fluidul intestinal. Dispersiile de polimetacrilat, hidrofile şi slab cationice, sînt, de asemenea, miscibile cu fiecare alt ingredient inclus în dispersia neutră. Adăugarea de emulgator este recomandată pentru stabilizare. Aceste filme amestecate prezintă o permeabilitate gradată, dependentă de *p*H. Dispersiile cationice pot fi amestecate în cantităţi limitate cu dispersiile de poli(met)acrilat hidrofilice dacă se adaugă o soluţie de copolimer al acidului metacrilic sub formă de sare şi un emulgator. Filmele rezultate prezintă o permeabilitate crescută la *p*H = 5,5. Amestecarea dispersiilor deschide calea unor diverse aplicaţii pentru formele finite ale medicamentelor cu eliberare controlată.

VON LEHMANN, K. şi DREHER, D., Pharm. Ind. **48**, nr. 10, oct. 1986, p. 1182—1183.

M.M.

Studiul in vitro al adsorbţiei flurazepamului într-o serie de antiacide şi excipienţi. Adsorbţia flurazepamului într-o serie de antiacide şi excipienţi dintr-o soluţie de acid clorhidric 0,05 N s-a determinat la 37°C. Analiza izotermelor pentru adsorbţia flurazepamului pe o serie de excipienţi sau antiacide a pus în evidenţă că, la aceeaşi cantitate de medicament adsorbită (4 mg/g), trisilicatul de magneziu manifestă o capacitate mai mare de adsorbţie, urmat de glicinatul de aluminiu; carbonatul de bismut şi dioxidul de siliciu coloidal are o putere intermediară, iar celuloza microcristalină şi stearatul de magneziu prezintă valori scăzute. Concentraţiile de echilibru (mg/100 ml) corespunzătoare pentru valorile (mg/g) alese au fost următoarele: 0,9; 1,7; 7; 9; 21,2 şi 25 mg (100 ml pentru trisilicat de magneziu, glicinat de aluminiu, carbonat de bismut, dioxid de siliciu coloidal, celuloză microcristalină şi, respectiv, stearat de magneziu. În cazul caolinului şi talcului, toate valorile au fost mai mici de 4 mg/g, în domeniul de concentraţii studiat. Alte materiale testate, în special hidroxidul de aluminiu, oxidul de magneziu şi carbonatul de sodiu au prezentat un efect de adsorbţie negativ, probabl datorită adsorbţiei preferenţiale a solventului. Dizolvarea parţială a unor antiacide în acid clorhidric 0,05 N este considerată bună. Totuşi nu se formează nici un chelat între medicament şi ionii metalici. Prezenţa unei catene laterale amino, mari, la N, poate conduce, în general, la o tendinţă de adsorbţie scăzută a medicamentului pe materialele testate. Pe de altă parte, capacitatea de tamponare a unor antiacide poate constitui explicaţia pentru cantitatea de medicament scăzută, în soluţii, după echilibrare. Flurazepamul fiind o bază slabă, forma neionizată a acestuia se aşteaptă să fie mai repede adsorbită decît forma cationică. Totuşi nu s-a stabilit nici o corelaţie între puterea de adsorbţie şi *p*H-ul suspensiilor de adsorbant.

EL GLAMAL, S. S., BORAIE, N. A. şi NAGGAR, V. F., Pharm. Ind., **48**, nr. 10, oct. 1986, p. 1207—1209.

M.M.

COROZIUNE

Studii de coroziune cu microscopul electronic cu baleiaj BS 300. În articol se arată eficienţa microscopului electronic cu baleiaj BS 300 pentru studii de coroziune în cercetare şi în descoperirea cauzei avariei, pe baza unor exemple selecţionate. Dintre probele corodate studiate, s-au ales investigaţii făcute pe plăci de oţel sablate, suprafeţe de materiale plastice expuse coroziunii atmosferice şi avariile suferite de schimbătoarele de căldură. Se discută avantajele acestei metode, care sînt rezumate astfel: pregătirea simplă a probelor; posibilitatea examinării unor probe compacte; profunzimea avansată a investigării; factori mari de mărire şi imprimarea plastică a suprafeţei probei.

SCHUBERT, P., Korrosion, **18**, nr. 2, 1987, p. 96—103.

A.W.

Oxidarea la temperaturi ridicate a straturilor de borură de fier pure şi aliate cu titan. Straturile de Fe_2B pure sînt atacate intens peste 1123 K (850°C) de oxigenul din aer. Oxidarea începe în mod evident în toate cazurile cu un atac al oxigenului asupra borului, componenta cea mai nestabilă, cu formare de B_2O_3. Pînă la 1123 K, o zonă închisă de alfa-fier, pus în libertate din Fe_2B, formează o barieră pentru difuziunea oxigenului. Peste 1123 K, poate fi presupusă formarea boratului de fier, după care este promovată oxidarea în continuare. Comportarea la oxidare a Fe_2B poate fi îmbunătăţită prin aliere cu titan, la 1273 K (1000°C).

PLÄNITZ, H., WIEGHARDT, G. şi TREFFER, G., Korrosion, **18**, nr. 2, 1987, p. 84—95.

A.W.

Cercetări privind coroziunea oţelului inoxidabil AlSi 304 de către clor în condiţii atmosferice şi diminuarea ei prin DX-A. Oţelul inoxidabil este grav atacat de clor în condiţii atmosferice. S-a văzut că coroziunea oţelului inoxidabil a crescut cu creşterea concentraţiei clorului pînă la 0,05% şi atacul a rămas constant la concentraţii mai ridicate ale clorului. Umiditatea relativă de 70% s-a dovedit a fi dăunătoare. Viteza de atac a scăzut cu creşterea în continuare a umidităţii relative. Pierderile în greutate au crescut de asemenea cu durata expunerii. Performanţa inhibitorului DX-A, pus la punct recent, s-a arătat a fi excelentă în diminuarea atacului Cl_2 asupra oţelului inoxidabil în diferite condiţii atmosferice.

DHIRENDRA, Korrosion, **18**, nr. 2, 1987, p. 79—83.

A.W.

Influenţa elementelor de aliere şi însoţitoare asupra proprietăţilor de coroziune ale oţelurilor CrNi austenitice stabilizate. IV. Influenţa Mo. S-a studiat influenţa Mo (pînă la 3%) asupra pasivităţii şi rezistenţei la coroziunea în puncte a X8CrNiTi18, 10 şi X8CrNiMoTi18, 11. Cu creşterea conţinutului de Mo, comportarea de pasivare este mult îmbunătăţită. Cu creşterea conţinutului de Mo, rezistenţa la coroziunea în puncte este favorizată în soluţii acide şi neutre. Spre deosebire de cazul oţelurilor nestabilizate, există două domenii cu eficienţe diferite ale Mo.

WERNER, H., VOIGT, C., RIEDEL, G., GÜNZEL, M. şi ERKEL, K. P. Korrosion, **18**, nr. 2, 1987, p. 67—78.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Utilizarea cenuşilor rezultate din arderea cărbunilor minerali pentru purificarea apelor reziduale din instalaţiile galvanice. Purificarea apelor reziduale din producţiile galvanice poate fi intensificată prin tratarea acestora cu particule solide care au capacitatea de a absorbi ionii metalici şi a se depune împreună cu alte impurităţi microeterogene şi coloidale. În experimentări s-a folosit cenuşa cărbunilor minerali de compoziţia (%): SiO_2 — 57,6; Al_2O_3 — 19,9; CaO + MgO — — 12,1; $Na_2O + K_2O$ — 2,4; Fe_2O_3 — 2,6; SO_3 — 5,4. Au fost tratate ape reziduale cu următorul conţinut de metale grele (mg/l): Cr^{3+} — 50; Ni^{2+} — 5; Zn^{2+} — 180; Cu^{2+} — 4; *p*H — 6,75. Prin tratare cu cenuşile arătate, conţinutul metalelor grele din ape a scăzut cu 50 — 60%, s-a accelerat decantarea şi s-a intensificat filtrarea reziduului.

SVECINA, N. N. şi PIKUNOVA, E. A., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **30**, nr. 2, febr. 1987, p. 105—107.

G.G.

DIVERSE

Tehnica simulării. Spre deosebire de experimentarea reală, experimentarea cu modele, adică simularea, este mai economică, mai rapidă şi poate fi efectuată încă în stadiul de proiectare. Într-o prognoză asupra unor procese informaţionale în viitor, tehnica simulării are cea mai mare importanţă în comparaţie cu dirijările informatorice (tehnica conducerii proceselor) şi sistemele de informaţii (sisteme de informaţii şi de bănci de date). În articol sînt descrise şi explicate etapele necesare pentru efectuarea unei simulări: formarea modelului; alegerea procedeului numeric; programare şi software de simulare; efectuarea experimentului de simulare şi aplicaţii. Sînt revăzute diferite metode pentru simularea unor sisteme dinamice continue, în măsura în care sînt necesare pentru

evaluarea unor programe, disponibile sau noi, de simulare. De asemenea sînt discutate concepţiile unor vecinătăţi de simulare, bazate pe cunoaştere, şi ale simulatoarelor inteligente.

ZEITZ, M., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 6, iun. 1987, p. 464—469.

E.B.

Programarea secvenţială a experimentărilor. I. O revedere a procedurilor pentru mărirea preciziei la estimarea parametrilor. În articol se face o revedere critică a procedurilor aplicate pentru programarea secvenţială de regresie pentru estimarea parametrilor. Sînt discutate, de asemenea, şi procedurile nesecvenţiale. Problema programării experimentale de regresie pentru estimarea parametrilor este de mare importanţă în ingineria chimică, în special în domeniul cineticii chimice aplicate. Sînt prezentate notaţii pentru situaţii de monorăspuns şi de multirăspunsuri, cu modelele adecvate. În continuare sînt ilustrate procedurile bazate pe varierea răspunsului prezis şi pe varierea generalizată a parametrilor estimaţi. Pentru lămurirea modului în care diferiţii parametri operează, se discută, ca exemplu, parametrii ecuaţiei care descrie viteza de reacţie la hidroliza zaharozei în glucoză şi fructoză. În final se prezintă un criteriu de programare secvenţială care permite un atac simultan al problemei duale de discriminare între modele şi estimare a parametrilor.

FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G., CANU, P. şi TRONCONI, E., Ing. Chim. Ital., 23, nr. 3—4, mart.—apr. 1987 (Supl. Chim. Ind., 69, nr. 4, apr. 1987), p. 10—15.

E.B.

Afişarea structurilor cristaline la un microcomputer. Articolul prezintă realizarea grafică la computer a unui model simplu avînd ca obiectiv afişarea structurilor cristaline. Programul poate transforma coordinatele cristaline ale unei substanţe cristalizînd în oricare din cele şapte sisteme cristaline în coordinate Descartes şi, utilizîndu-le pe acestea, precum şi coordinatele unui unghi de vedere ales arbitrar, realizează imaginea în perspectivă a structurii, pe care o afişează fie pe ecran, fie pe un imprimator matricial. Programul se mai prezintă şi pentru desenarea prin înregistrator a unei imagini color, stereo, foarte atractivă.

KOLOZSVÁRY, I., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 4, apr. 1987, p. 164—167.

A.W.

Elaborarea unui pachet de program grafic pentru farmacocinetică. Autorii au elaborat un pachet de program pentru computerul profesional personal TZ-80 şi înregistratorul grafic HP 7470A pentru prezentarea grafică a: curbelor farmacocinetice, curbei medii — calculată din curbele individuale — şi a deviaţiilor lor (SD şi SEM). Programele au fost scrise în limbajele BASIC şi HPGL (Hewlett-Packard Graphic Language). Pachetul de program poate fi utilizat după administrare „per os", „intravenos" şi „infuzie". El prezintă rezultatele sub formă de curbe cinetice calculate pe baza unui model farmacocinetic cu unu, două sau trei compartimente, într-un format gata pentru tipărire. Prezentarea poate fi multicoloră ori se pot folosi linii cu grosimi diferite. Principalele caracteristici ale pachetului sînt: Posibilitatea utilizării unei prezentări semilogaritimice sau lineare, prezentarea unui număr de curbe cinetice, de curbă medie şi deviaţie ± pe un grafic. Deviaţia poate fi prezentată uni- sau bidirecţional. Se poate ajusta o dreaptă la porţiunea termică de eliminare a curbei utilizînd metoda celor mai mici pătrate. Mărimea graficului poate fi schimbată şi graficul poate fi poziţionat după necesităţi.

KLEBOVICH, I., AMBRUS, A., HELMÉCZY, A. şi VERECZKEY, L., Magy. Kém. Folyóirat, 93, nr. 4, apr. 1987, p. 168—171.

A.W.

Planificarea sintezelor organice. I. Planuri de sinteze şi procese. Într-un set de patru articole, autorul oferă o imagine a modului cum trebuie planificată sinteza organică. În prima parte, se discută forma şi eficienţa unei secvenţe de sinteză. Pornind de la ideea că sinteza unei molecule, molecula-suport, constă dintr-un ansamblu de reacţii (procese de sinteză) care transformă substanţe comercial disponibile, materiile prime, în structura moleculară dorită, se pot obţine cu aceste noţiuni grafice de diferite forme. Secvenţa de sinteză poate fi liniară sau convergentă. Ea trebuie discutată în lumina eficienţei reacţiei, adică a factorilor care imprimă această eficienţă. În continuare se propune o clasificare a reacţiilor şi proceselor chimice care formează sinteza unei molecule organice. Se pot distinge două grupe principale de reacţii: reacţii de construcţie, care sintetizează legăturile α-carbon-carbon, şi refuncţionalizările sau reacţiile de interconversie a grupelor funcţionale, care modifică grupele funcţionale existente fără să schimbe scheletul molecular. O sinteză poate include, însă, şi alte procese, aşa-numite etape extra, care cuprind o varietate de operaţii de sinteză, cum ar fi separări de produse şi modificări temporare. Se dau exemple în acest sens. Articolul are 80 de referinţe bibliografice.

TROMBINI, C., Chim. Ind. (Milano), 69, nr. 5, mai 1987, p. 82—86.

E.B.

Obţinerea unor noi materiale luminofore cu emisiune în domeniul roşu al spectrului. A fost obţinut un nou tip de materiale luminofore, caracterizat printr-o emisiune luminoasă în domeniul roşu al spectrului luminos vizibil. Noile luminofore s-au obţinut prin depunerea, din soluţii, a unor compuşi ai ytriului şi europiului pe un suport de SiO_2 cu o puritate 99,99%. Prin calcinare la temperaturi ridicate (pînă la 1723 K), pe suprafaţa suportului se formează pelicula oxidică luminoforă, cu structura $2SiO_2 . Y_2O_3 . 0{,}051\ Eu_2O_3$. Materialele sintetizate se utilizează în tuburi luminescente şi în tuburile ţelevizoarelor color.

HAJEK, B., SYSALA, O. şi SRANK, Z., Chem. Prům., 37 (62), nr. 4, apr. 1987, p. 182—185.

G G.

Tehnologii pentru curăţirea solurilor de contaminări şi depozitări vechi. Comparativ cu tehnologiile, foarte dezvoltate, referitoare la purificarea aerului rezidual şi a apelor reziduale, tehnologiile cu privire la curăţirea solurilor şi a contaminărilor de soluri se găsesc încă într-un stadiu incipient. Deoarece contaminările în soluri se pot răspîndi, mai mult sau mai puţin încet, reprezentînd un potenţial de periclitate, uneori destul de înalt, curăţirea unor asemenea soluri a devenit o necesitate centrală. Procesele de descompunere şi repartizare a substanţelor dăunătoare în sol sînt foarte complexe, funcţie de natura contaminanţilor. Printre posibilităţile de rezolvare în tehnică a problemelor de curăţirea solurilor de contaminări, nu există nici una general aplicabilă. Pentru fiecare caz trebuie cercetaţi tipul şi volumul contaminărilor, structura solului şi condiţiile hidrogeologice. Tehnicile pentru curăţirea solurilor de contaminări şi depozitări vechi pot fi cuprinse în cinci clase mari: încapsulări; schimbarea solului, cu deplasare şi depozitare controlată: măsuri hidraulice cu decontaminarea apei transportate; tratament on-site, cu scoaterea solului; tratament in-site. Fiecare din aceste clase cuprinde mai multe subclase. Procedeele de tratament termic şi cele de spălare a solului sînt foarte constisitoare deoarece necesită excavarea solului contaminat. Procedeele microbiologice prezintă o alternativă, însă pentru aceasta, solul trebuie tratat cu oxigen, chiar în straturi mai adînci, în vederea măririi activităţii biologice a microorganismelor. Pentru acest scop, se poate folosi, pe lîngă diferite microorganisme, oxigen atmosferic; prezintă interes şi donori chimici de oxigen, ca: ozon, azot şi peroxid de hidrogen. În articol sînt prezentate diferite procedee şi se face o comparaţie a rezultatelor obţinute şi costurilor necesare.

DECKWER, W, D., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 6, iun. 1987, p. 457—464.

E.B.

Dezinfectanţi pentru tratarea apei proaspete şi a apelor reziduale. Dezinfecţia este o etapă importantă în tratarea apei, alături de decantare, floculare şi filtrare, în scopul distrugerii sau inactivării microorganismelor patogene. Se analizează performanţele clorului şi ale celorlalţi dezinfectanţi (halogeni, apă oxigenată, metale grele, acizi şi baze, radiaţii termice, infraroşii, gama şi X, ultrasonice, etc.) folosiţi în tratamentul apei proaspete, a apei de canalizare şi efluenţilor biodegradabili. Se acordă o atenţie specială incapacităţii clorului de a inactiva anumite virusuri şi alte organisme patogene în instalaţiile de tratare a apei şi, de asemenea, toxicităţii clorului şi a compuşilor organici cu clor asupra organismelor, inclusiv a omului.

ABRASI, S. A., J. Sci. Ind. Res., 45, nr. 11, noiem. 1986, p. 477—484.

T.S

Mecanismul stabilizării PVC. Clorura de polivinil (PVC) este unul dintre cei mai importanţi polimeri termoplastici. Prin folosirea agenţilor modificatori (plastifianţi, materiale de umplutură, stabilizatori şi alţi aditivi), PVC poate prezenta un domeniu larg de proprietăţi şi aplicaţii. În absenţa aditivilor, PVC este masa plastică cu cea mai redusă stabilitate termică, mecanismul Frye şi Horst atribuind această comportare defectelor structurale care conţin „atomi de clor cu labilitate mărită" (de exemplu clor alilic şi/sau terţiar), asupra cărora acţionează stabilizatorii transformîndu-le în structuri mai stabile termic. Se discută eficacitatea diferitelor sisteme de stabilizatori (săpunuri, fosfiţi organici, expoizi, compuşi organici ai staniului etc.) pe baza acestui mecanism. Acumularea unor rezultate care nu pot fi explicate convingător pe baza mecanismului Frye şi Horst duce la concluzia că acesta nu poate fi unicul mecanism de stabilizare a PVC.

NAQVI, M. K., J. Sci. Ind. Res., 45, nr. 10, oct, 1986, p 449—455.

T.S.

Metode pentru obţinerea de informaţii cu privire la proprietăţile materialelor. Pentru efectuarea calculării unui proces pentru operaţiuni termice fundamentale, inginerul necesită informaţii cu privire la proprietăţile termice şi calorice, echilibre de faze vapori—lichid, gaz—lichid, lichid—lichid, solid—lichid, greutăţi chimice de reacţie, iar pentru dimensionarea aparatelor şi maşinilor, inginerul necesită informaţii cu privire la mărimi de transport, mecanisme de transport, coeficienţi cinetici (de reacţii). Informaţiile pot fi elaborate fie prin cercetări experimentale, fie prin concepţii teoretice. Cel mai simplu ar fi ca proprietăţile căutate ale materialelor, materiilor prime şi produselor rezultate să fie depozitate în baze de date, ceea ce deseori nu este cazul. Ca urmare, proprietăţile trebuie determinate experimental. Pe baza a patru exemple, se prezintă metode aplicate pentru determinarea proprietăţilor materialelor, cu avantajele şi dezavantajele lor, indicîndu-se şi rezultatele obţinute. Aceste exemple sînt: determinarea echilibrelor de faze lichid-vapori la diluţie infinită, determinarea solubilităţii gazelor în solvenţi sau amestecuri de solvenţi, determinarea unor proprietăţi calorice şi metode pentru măsurarea unor coeficienţi binari de difuziune.

KNAPP, H., Chem. — Ing. — Tech., 59, nr. 5, mai 1987, p. 367—376

E.B.

Poli(fenilenvinili); elaborarea unui material polimer electroactiv de la pulbere refractară la film transparent. Dezvoltarea sistemelor de PPV a avut loc de la pulberi refractare la filme flexibile. Aceasta deschide noi utilizări ca material de izolare cu film subţire, ca material de înregistrare electrofotografică fotoconductor, ca nou material de electrod electrochimic pentru baterii din polimeri. Filmele uşor de prelucrat se realizează cu uşurinţă fie prin transformarea unui polimer precursor solubil, fie prin introducerea de substituenţi fenilici solubilizanţi. Spre deosebire de aşteptările larg răspîndite, PPV nu este un conductor gen metal, ci mai curînd un fotoconductor cu banda interzisă largă ($E_g = 2{,}4$ eV). Totuşi, el poate fi făcut foarte conducător printr-un tratament corespunzător chimic sau electrochimic, formînd astfel cîteva stări redox gen sare ($\sigma = 10^{-4} - 10^{3}$ S/cm). Formarea de radicali ionici polimeri coexistenţi (polaroni) şi diioni (bipolaroni) se explică bine în termenii conceptului de reacţii redox de segment de catenă (conceptul ECS = segment efectiv conjugat). Studii mai detaliate ale efectului substituentului fenilic au arătat că proprietăţile electronice nu sînt alterate în mod drastic, dar sînt modificate datorită lărgirii benzii interzise pînă la 2,9 eV, împreună cu o creştere a potenţialului de oxidare. În afară de aceasta, substituţia fenilică măreşte rezistenţa la căldură şi stabilizează stările redox de culori închise.

HÖRHOLD, H.-H., HELBIG, M., RAABE, D., OPFERMANN, J., SCHERF, U., STOCKMANN, R. şi WEISS, D., Z. Chem., 27, nr. 4, apr. 1987, p. 126—137.

A.W.

Recircularea şi utilizarea uleiurilor uzate. În trecut, uleiurile uzate erau folosite aproape în întregime la ardere. Potrivit noii legislaţii austriece asupra uleiurilor reziduale, combustia a devenit posibilă numai în instalaţii de ardere echipate cu cuptoare prevăzute cu anexe de tratare a gazelor. Pentru asigurarea eficienţei economice a producerii uleiurilor lubrefiante pe baza regenerării uleiurilor uzate, o necesitate fundamentală o constituie disponibilitatea continuă a unei cantităţi constante de uleiuri de motor uzate, necontaminate. Este discutată varietatea utilizărilor a uleiurilor auto şi uleiurilor industriale uzate şi a fluidelor de la prelucrarea metalelor. Pentru asigurarea protecţiei maxime a mediului, este necesară colectarea aproape integrală a uleiurilor uzate şi utilizarea lor în condiţii nepoluante.

TAUSCHER, W., Erdöl Erdgas Kohle, 103, nr. 4, apr. 1987, p. 186—189.

T.S.

Posibilităţi de verificare fizico-chimice pentru o interzicere a armelor chimice. După o scurtă expunere a istoricului eforturilor privind eliminarea armelor chimice şi al controalelor corespunzătoare, se expun obiectivele generale de verificare (verificarea rezervelor de arme chimice şi verificarea distrugerii instalaţiilor pentru producţia acestora; verificarea producerii de chimicale deosebit de toxice în scopuri permise, şi verificarea neproducerii de arme chimice). Într-o formă tabelară sînt prezentate caracteristicile principalelor arme chimice, indicîndu-se denumirea armei (conform codului S.U.A.), compoziţia chimică, efectul asupra organismului, starea fizică la 25°C, doza mortală, respectiv de scoatere din luptă, doza letală în cazul acţionării prin piele şi durata de apariţie a fenomenelor de intoxicare. S-au tratat apoi analitica armelor chimice sub aspectul problematicii de control, discutîndu-se tehnicile de prelevare a probelor (de aer, de lichide, de sol şi de plante şi de materiale biologice), tehnicile de analiză (metode clasice, metode fizico-chimice, cum sînt cele de cromatografie în strat subţire, cromatografie de gaze, cromatografie de lichide de înaltă presiune, spectrometrie de masă, RMN, spectroscopia în IR, metode enzimatice şi, procedee de măsurare de la distanţă, care se pot divide în trei categorii: control local, adică detectare de la maximum 50 km, control de la distanţă mare şi control prin sateliţi). În final se face o apreciere a metodelor de control şi a perspectivelor lor, ajungîndu-se la concluzia că metodele de analiză acttualmente disponibile pentru controlul dezarmării chimice sînt suficient de eficiente.

STÖHR, R., STOCK, TH. şi MÜLLER, K., Z. Chem., 27, nr. 4, apr. 1987, p. 117—126.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 44304

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

iMECO

offers:

pell amar®

Dr. Ionescu-Călinescu

formula 2

Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST

GEROVITAL

formula 2

Original Romanian Cosmetics
— hydrating day cream
— nourishing night cream
— emollient eye cream
— massage cream

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 212184
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

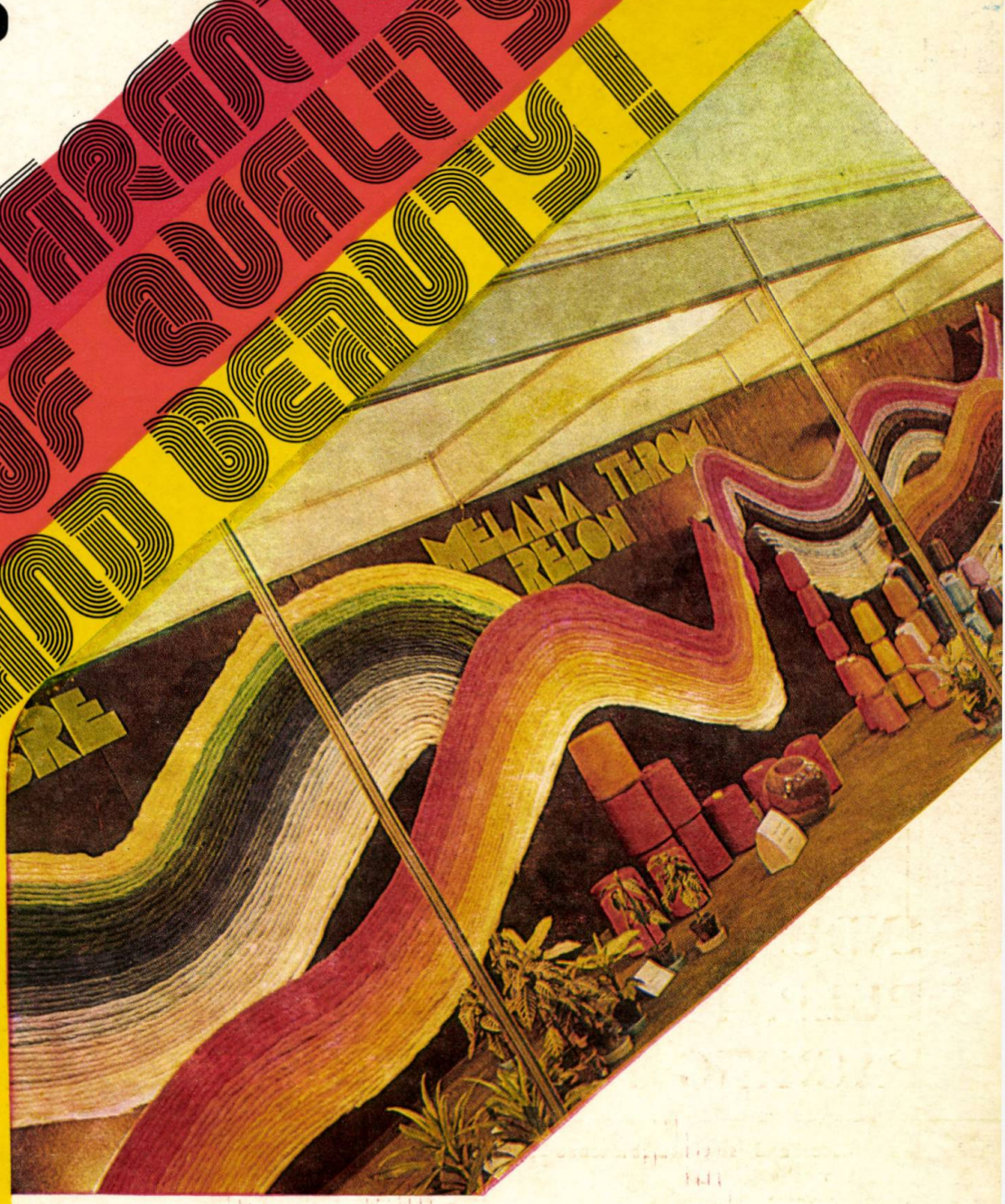
Cnimica
Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60, 40 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r
Bucharest, Romania

GEROVITAL
formula 2

It is a new conception of the already know Gerovital cosmetic line, ensuring the cellula and tissular regeneration of the complexion, a well as the prevention of the ageing skin.

Romanian SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

A GUARANTEE OF QUALITY AND BEAUTY!



MELANA® — acrylic fibres, produced on the basis of an original Romanian technology, with exceptional properties in a large variety of assortments.

RELON® — polyamidic fibres and yarns with superior properties; friction and wear resistance, stability with light and diluted acids, good textile processability.

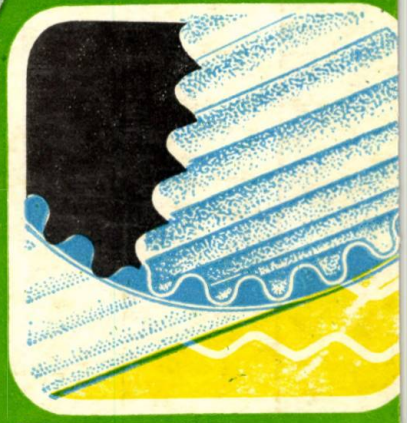
TEROM® — polyesteric fibres and yarns — the ideal substitutes of the natural fibres such as silk, wool, cotton.

DUNATEX PP® — polypropylene fibres with small density, adequate for use in mixtures with other types of fibres in order to obtain decorative articles.

1988 APR 7

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks



cichca
BACAU

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21204

E 1446
66
V07

revista de chimie

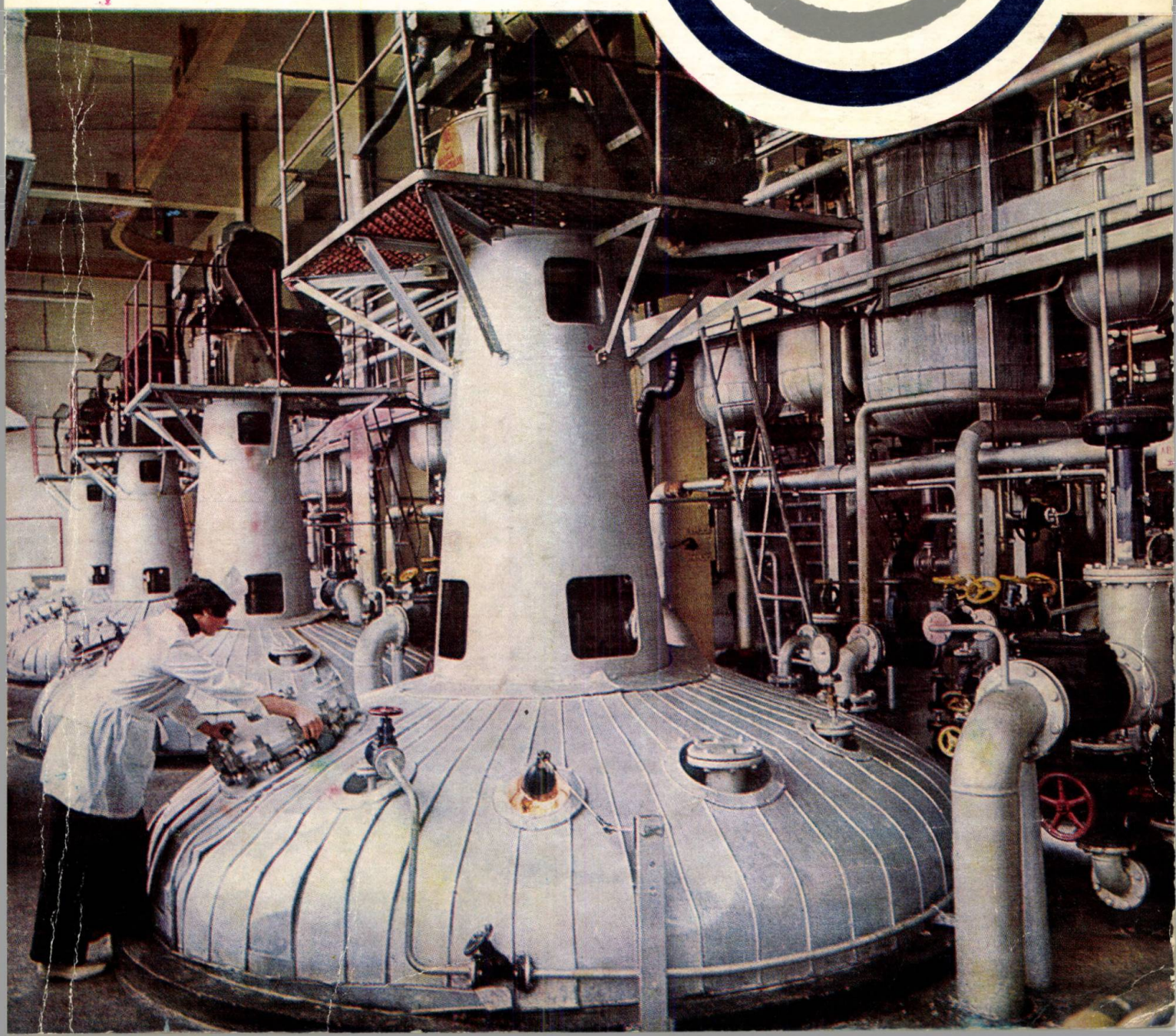
Referativa
1988

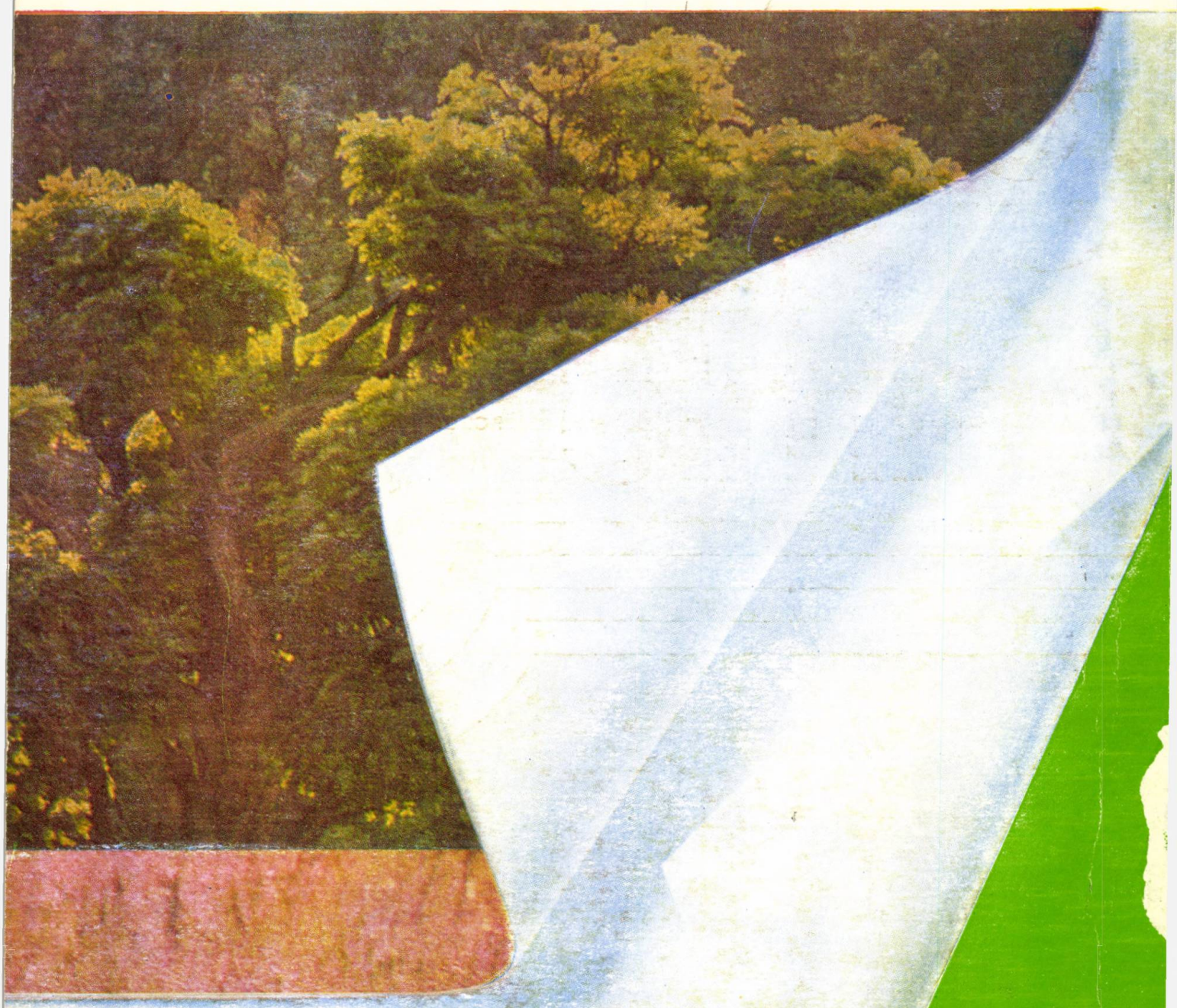
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

noiembrie 1987
vol. 38 pag. 961—1056
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (11) 961—1056 (1987)

11

04





INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

cichca

BACAU

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1987
vol. 38, pag. 961—1056
Chem. Abs:
RCBUAU 38 (11) 1987 (961—1056)

11

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN; (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. CĂLUŞARU
Expresia matematică nenumerică a structurii şi a reacţiilor chimice. VII. Vectorii stărilor de valenţă 965

D. GEANĂ
O nouă ecuaţie de stare pentru fluide. III. Generalizarea ecuaţiilor de stare cubice de tip van der Waals 975

I. SEBE şi A. COLŢATU
Pigmenţi azoici benzimidazolici 980

C. BUDEANU, G. RUSU şi C. NISTOR
Sinteza unor derivaţi de tip amidic, ai acidului benzimidazolil-2'-mercaptoacetic şi testarea activităţii citostatice 985

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN şi D. XENOS
Substanţe tensioactive amino-polietoxi-nonilfenol-formaldehidice 988

A. BLASKO
Sinteze organice în cataliza enzimatică. VII. Cinetica hidrolizei enzimatice a N-acetil-*D*,*L*-aminoacizilor în cataliza stereoselectivă a aminoacilazei imobilizate pe complexul insolubil DEAE-Filtradex R-50 994

I. VODNÁR
Caracterizarea hidrodinamică a aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă — turbulentă, fără recirculare interioară, cu debite mari de lichid 996

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Model matematic al transferului de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere viscoasă. I. Curgerea în interiorul picăturii 1002

M. CRAIU, R. MARCHIDAN şi N. STĂNICĂ
Caracterizarea prin spectroscopie de reflexie difuză în UV/viz a speciilor de nichel prezente în sisteme $NiO—Al_2O_3$ obţinute prin diferite metode. II. Corelarea modului de legare a nichelului de suport în forma oxidică cu comportarea la reducere 1007

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, G. BREBEANU, O. PÎNTEA, C. MANOLIU, C. SAVU, B. TOMI şi G. RUXANDA
Determinarea prin spectrofotometrie de absorbţie atomică a conţinutului de fier din păcură 1011

L. DAMIAN şi A. MOCANU
Analiza prin cromatografia de gaze a amestecului de aminoacizi separaţi din acizii humici din lignitul de Rovinari 1015

D. OPRESCU, R. POMOJE-MARCU şi M. OPRESCU
Analiza amestecului de oxizi UO_2, UO_3 şi U_3O_8 1018

A. PAVEL
Acţiunea distructivă a coroziunii fisurante în componentele instalaţiilor tehnologice petrochimice. II 1021

G. D. PASAT
Rezistenţa hidrodinamică a şicanelor radiale din reactoarele prevăzute cu dispozitive de amestecare 1030

Ş. TEODORESCU şi L. RUSU
Calculul dimensiunilor optim-economice ale recipientelor cilindrice de presiune cu funduri torosferice 1034

Biotehnologie 1047 • Brevete 993 • Cronică 964, 987 • Documentare 1049 • Noutăţi pe meridiane 1020, 1038 • Recenzii 974, 1001, 1017, 1029

COPERTA: Întreprinderea de Antibiotice—Iaşi

CONTENTS

A. CĂLUȘARU
Mathematical Nonnumerical Expression of the Chemical Structure and Reactions. VII. Vectors of the Valence States 965

D. GEANĂ
New State Equation for Fluids. III. Generalization of the Cubic Equations of State of the van der Waals Type 975

I. SEBE, A. COLȚATU
Benzimidazole Azoic Pigments 980

C. BUDEANU, G. RUSU, C. NISTOR
Sythesis of Amide Type Derivatives of the Benzimidazolyl-2′-Mercaptoacetic-Acid and the Testing of the Cytostatic Activity 985

V. PĂRĂUȘANU, I. PONORAN, D. XENOS
Amine-Polyethoxy-Nonylphenol-Formic Aldehyde Surfactant Substances 988

A. BLASKO
Organic Syntheses in Enzymatic Catalysis. VII. Kinetics of the Enzymatic Hydrolysis of N-Acetyl-D, L-Aminoacids in the Stereoselective Catalysis of Aminoacylase Immobilized on DEAE-Filtradex R-50 994

I. VODNÁR
Hydrodynamic Characterization of the Ascending-Turbulent Liquid Film Devices without Inner Recirculation, Applying High Liquid Outlets 996

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mathematical Model and Mass Transfer from a Forming Droplet to a Viscuous Flow Liquid. I. Flow within the Droplet 1002

M. CRAIU, R. MARCHIDAN, N. STĂNICĂ
Characterization by Diffused Reflection Spectroscopy in Visible UV of Nickel Species Present in $NiO-Al_2O_3$ Systems and Obtained by Different Methods. II. Correlation Between the NiO Linking to the Carrier and its Behaviour to Reduction 1007

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, G. BREBEANU, O. PÎNTEA, C. MANOLIU, C. SAVU, B. TOMI, G. RUXANDA
Determining of Iron Content in Naphtha by Spectrophotometry of Atomic Absorption 1011

L. DAMIAN, A. MOCANU
Analysis by Gas Chromatography of the Aminoacids Mixture Isolated from Humic Acids Obtained from Rovinari Lignite 1015

D. OPRESCU, R. POMOJE-MARCU, M. OPRESCU
Analysis of UO_2, UO_3, U_3O_8 Oxides Mixture 1018

A. PAVEL
Destructive Action of the Cracking Corrosion in Components of the Technological Petrochemical Plants. II 1021

G. P. PASAT
Hydrodynamic Resistance of Radial Septums in Reactors Provided with Mixing Devices 1030

Ș. TEODORESCU, L. RUSU
Calculation of the Optimal Economic Dimensions of the High Pressure Cylindrical Vessels with Torospherical Bottoms 1034

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Antibiotics Plant-Iași

СОДЕРЖАНИЕ

А. КЭЛУШАРУ
Математическое числовое выражение структуры и химических реакций. VII. Векторы валентного состояния 965

Д. ДЖАНЭ
Новое уравнение состояния для флюидов. III. Обобщение кубических уравнений состояния типа ван дер Ваальса 975

И. СЕБЕ, А. КОЛЬЦАТУ
Бензимидазольные азо-пигменты 980

К. БУДЯНУ, Г. РУСУ, К. НИСТОР
Синтез некоторых производных амидного типа бензимидазолил-2°-меркаптоуксусной кислоты и испытание цитостатической активности 985

С. ТЕОДОРЕСКУ, Л. РУСУ
Расчет экономически оптимальных размеров цилиндрических приемников под давлением с торосферическим днилем 988

А. БЛАСКО
Органические синтезы в энзиматическом катализе. VII. Кинетика энзиматического гидролиза N-ацетил-D, L-аминокислот в стереоселективном катализе аминоацилазы, иммобилизованной на DEAE-Filtradex R-50 994

И. ВОДНАР
Гидродинамическая характеристика аппаратов с турбулентной восходящей жидкой пленкой без внутреннего оборота, с применением больших дебитов жидкости 996

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Математическая модель массопередачи от образующейся капли к вязкотекущей жидкости. I. Течение внутри капли 1002

М. КРАЮ, Р. МАРКИДАН, Н. СТЭНИКЭ
Характеристика с помощью спектроскопии диффузного отражения в УФ/видимой области разновидностей никеля, присутствующих в системах $NiO-Al_2O_2$, полученных различными методами. II. Корреляция вида связи никеля с носителем в окисной форме с поведением при восстановлении 1007

С. НЯГОЕ, Л. АНТОНЕСКУ, Г. БРЕБЯНУ, О. ПЫНТЯ, К. МАНОЛИУ, К. САВУ, Б. ТОМИ, Г. РУКСАНДА
Определение спектрофотометрией атомного поглощения содержания железа в мазуте 1011

Л. ДАМЬЯН, А. МОКАНУ
Анализ при помощи газ-хроматографии смеси аминокислот, выделенных из гуминовых кислот из лигнита Ровинарь 1015

Д. ОПРЕСКУ, Р. ПОМОЖЕ-МАРКУ, М. ОПРЕСКУ
Анализ смеси окисей UO_2, UO_3 и U_3O_8 1018

А. ПАВЕЛ
Разрушающее действие трещинообразующей коррозии в компонентах нефтехимических технологических установок. II 1021

Г. Д. ПЭСАТ
Гидродинамическое сопротивление радиальных перегородок в реакторах, предусмотренных приспособлениями перемешивания 1030

В. ПЭРЭУШАНУ, И. ПОНОРАН, Д. КСЕНОС
Амино-полиэтокси-нонилфенол-формальдегидные поверхностноактивные вещества 1034

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Предприятие антибиотиков-Яссы

INHALT

A. CĂLUȘARU

Nicht nummerischer mathematischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. VII. Die Vektoren der Valenzzustände 965

D. GEANĂ

Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten. III. Verallgemeinen der kubischen van der Waals-Zustandsgleichungen 975

I. SEBE, A. COLȚATU

Benzimidasol-Azopigmentien 980

C. BUDEANU, G. RUSU, C. NISTOR

Synthese einiger Derivate vom amidischen Typ der Benzimidasolyl-2′-merkaptoessigsäure und die Prüfung der citostatischen Wirkung 985

V. PĂRĂUȘANU, I. PONORAN, D. XENOS

Oberflächenaktive amino-polyethoxi-nonylphenolformaldehydische Stoffe 988

A. BLASKO

Organische Synthesen in der Enzymkatalyse. VII. Kinetik der Enzymhydrolyse der N-Acetyl-D, L-aminsäuren in der stereoselektiven Katalyse der auf DEAE-Filtradex E-50 festgehalten Aminacylase 994

I. VODNÁR

Hydrodynamische Charakterisierung der Apparate mit aufsteigendem-turbulentem Flüssigkeitsfilm, ohne inneren Umlauf, durch Anwendung von grossen Flüssigkeitsumsätzen 996

O. FLOAREA, M. MIHAI

Mathematisches Modell des Massenübergangs von einem bildenden Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung. I. Das Fliessen im Inneren des Tropfens 1002

M. CRAIU, R. MARCHIDAN, N. STĂNICĂ

Charakterisierung durch diffuse Reflexionsspektroskopie im visiblen UV der Nickel-Arten, anwesend in den durch unterschiedlichen Methoden hergestellten NiO-Al_2O_3-Systemen. II. Korrelation der Bindungsweise des Nickels an den Träger in Oxidform mit dem Reduktionsverhalten 1007

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, G. BREBEANU, O. PÎNTEA, C. MANOLIU, C. SAVU, B. TOMI, G. RUXANDA

Bestimmung des Eisengehalts aus dem Teeröl durch atomische Absorptions-spektrophotometrie 1011

L. DAMIAN, A. MOCANU

Analyse der aus den Huminsäuren aus der Rovinari-Braunkohle gewonnenen Aminsäuremischung durch Gaschromatographie 1015

D. OPRESCU, R. POMOJE-MARCU, M. OPRESCU

Analyse der αO_2-,α_2O_3- und α_3O_8-Oxidmischungen 1018

A. PAVEL

Zerstörende Wirkung der rissbildenden Korrosion in den Komponenten der technologischen petrochemischen Anlagen. II 1021

C. P. PASAT

Hydrodynamische Festigkeit der radialen Leitwände aus den Reaktoren mit Rührvorrichtungen 1030

Ș. TEODORESCU, L. RUSU

Rechnung der optimalen wirtschaftlichen Abmessungen der zylindrischen Druckbehälter mit torosphärischen Boden 1034

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Das Antibiotikawerk – Iaşi

SOMMAIRE

A. CĂLUȘARU

Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. VII. Vecteurs des états de valence 965

D. GEANĂ

Une nouvelle équation d'état pour fluides. III. Généralisation des équations d'état cubiques de type van des Waals 975

I. SEBE, A. COLȚATU

Pigments azoïques benzymidazoliques 980

C. BUDEANU, G. RUSU, C. NISTOR

Synthèse de quelques dérivés de type amidique de l'acide benzymidazolil-2′-mercaptoacétique et essai des activités citostatiques 985

V. PĂRĂUȘANU, I. PONORAN, D. XENOS

Substances tensio—actives amino-polyéthoxy-nonylphénol-formaldéhydiques 988

A. BLASKO

Synthèses organiques dans la catalyse enzymatiques. VII. Cinétique de l'hydrolyse enzymatique des N-acétyl-D, L-aminoacides dans la catalyse stéréosélective de l'aminoacylase immobilisée sur DEAE-Filtradex R-50 994

I. VODNÁR

Caractérisation hydrodynamique des appareils à pellicule de liquide ascendante-turbulente, sans récirculation intérieure, en appliquant de grands débits de liquide 996

O. FLOAREA, M. MIHAI

Modèle mathématique du transfert de masse d'une goutte en formation à un liquide en écoulement visqueux. I. Ecoulement à l'intérieur de la goutte 1002

M. CRAIU, R. MARCHIDAN, N. STĂNICĂ

Caractérisation par spectroscopie de reflexion difuse en UV/visible des espéces de nickel présentes dans les systèmes NiO-Al_2O_3 obtenus par différentes méthodes. II. Corrélation du moyen de liaison du nickel par le support en forme oxydique au comportement à la réduction 1007

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, G. BREBEANU, O. PÎNTEA, C. MANOLIU, C. SAVU, B. TOMI, G. RUSANDA

Détermination par spectrophotométrie d'absorption atomique du contenu de fer du fuel-oil 1011

L. DAMIAN, A. MOCANU

Analyse par chromatographie de gaz du mélange des aminoacides séparés des acides humiques de lignite de Rovinari 1015

D. OPRESCU, R. POMOJE-MARCU, M. OPRESCU

Analyse du mélange des oxydes UO_2, UO_3, U_3O_3 1018

A. PAVEL

Action destructive de la corrosion fissurante aux composants des installations technologiques pétrochimiques. II 1021

G. D. PASAT

Résistence hydrodynamique des chicanes radiales des réacteurs prévus à dispositifs de mélangeage 1030

Ș. TEODORESCU, L. RUSU

Calcul des dimensions optim-économiques des récipients cylindriques de pression à fonds torosphériques 1034

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

COUVERTURE: Entreprise d'antibiotiques – Iaşi

A V-a Conferință de chimie și inginerie chimică

București, 1987

În zilele de 22 și 23 octombrie 1987, s-au desfășurat lucrările celei de-a V-a Conferințe de chimie și inginerie chimică organizată de Institutul Politehnic, București, Facultatea de Tehnologie Chimică, în cinstea Conferinței Naționale a P.C.R. și a celei de-a 40-a aniversări a proclamării Republicii Socialiste România. Lucrările comunicate reprezintă rodul activității de cercetare desfășurate de cadrele didactice din Facultatea de Tehnologie Chimică — București și din Facultățile de Tehnologie Chimică din Timișoara, Iași, Cluj, precum și de cercetători din institutele de cercetare și proiectare, care într-o colaborare nemijlocită cu industria, contribuie la realizarea măreților obiective stabilite de directivele Congresului al XIII-lea al Partidului, de Congresul științei și învățămîntului, de cel de-al III-lea Congres al Educației Politice și Culturii Socialiste.

Această manifestare științifică demonstrează faptul că lucrătorii din învățămîntul universitar de chimie sînt angajați atît în procesul de formare și educare a viitorilor specialiști, cît și în activități de cercetare în conformitate cu direcțiile prioritare de dezvoltare a științei și tehnicii în țara noastră.

Desfășurînd o activitate integrată cu Institutul Central de Chimie, școala de chimie și inginerie chimică, s-a prezentat la a V-a Conferință de Chimie și Inginerie Chimică cu 280 de lucrări elaborate și comunicate de 622 autori, din care 116 lucrări au fost realizate de institutele de învățămînt superior în colaborare cu cercetarea și proiectarea din țara noastră.

Cele 11 secțiuni organizate reflectă direcțiile principale de orientare a cercetărilor din domeniul chimiei desfășurate în vederea rezolvării unor probleme importante cu care se confruntă omenirea cum ar fi impactul științific tehnologii-viață, criza energetică și de materii prime, relația mediu-dezvoltare, păstrarea calității apei și mediului înconjurător, recuperarea materialelor refolosibile etc.

În cadrul primei secțiuni ,,Chimie anorganică'' s-au comunicat rezultatele cercetărilor efectuate în domeniul combinațiilor complexe polinucleare cu conținut de Mn^{2+}, Fe, Sb, Co (II), ale Cu a Ni (II), Cu (II), Pd (II), liganzi organici de tipul benzoil-feniltiouree, respectiv acid antranilic, fosfine aromatice, tioeteri, bis (benzil-tio-*p*-fenil) eterul, tiobenzamide, 4-benzoilpiridină, ai imidazolului.

O altă tematică a lucrărilor a reprezentat-o aceea de valorificare a subproduselor din industria chimică în scopul separării pămînturilor rare, a Cu (II) din soluții apoase prin flotație, a cadmiului din șlamurile rezultate la acoperirile metalice.

De asemenea, au fost comunicate unele studii referitoare la determinările structurilor electronice ale unor combinații complexe ale Ni (II) cu liganzi macrociclici, ale combinațiilor organice de tip $M_x\ Hg\ I_4$ (unde M^{n+} = Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}), ale unor microcristale obținute prin procedeul Verneuil.

Lucrările comunicate în cadrul Secțiunii a II-a, ,,Tehnologie-chimică anorganică'', au redat rezultatele cercetărilor realizate de autori în domenii importante pentru țara noastră, ca:

— studii de epurare chimică sau electrochimică a apelor din industria petrochimică, a celor provenite de la sinteza triacetilacetonatului feric de la fabricarea pentaeritritei;

— studii pentru stabilirea unor tehnologii de sinteză și caracterizare a zeoliților ZSM-5, a unor agenți de ranforsare pe bază de SiO_2, de reducere a bioxidului de sulf cu oxid de carbon;

—studii de cinetică în domeniul proceselor catalitice, respectiv de optimizare a unor instalații chimice de fabricare a îngrășămintelor cu azot; — tehnologii laser de obținere a oxidului manganomanganic, de deshidratare a compușilor anorganici etc.

În cadrul Secțiunii a III-a, ,,Chimie organică'', au fost prezentate lucrări referitoare la: — sinteze de compuși policiclici, obținerea unor medicamente ca cele cu activitate antileucemică, a unor tioamine aromatice cu potențială activitate biologică; — stabilirea cineticii reacțiilor de hidroliză în prezența unor amine grefate pe suporturi catalitice polimere sau a unor combinații heterociclice; — studii privind precizarea configurației unor compuși policiclici sau a unor procese, ca reacția de automerizare catalitică a fenantrenului etc.

Secțiunea a IV-a ,,Tehnologie chimică organică, catalizatori și procese catalitice'', a cuprins lucrări ce vizează în principal: stabilirea unor tehnologii catalitice sau a cineticii reacțiilor de fabricare a hidrocarburilor din etanol, a hidrocarburilor superioare din alchene C_1—C_4 sau din gaz de sinteză, a monometiltereftalatului, a inhibitorilor de coroziune etc; — valorificarea unor materii prime, ca acizii rezultați din procesele de prelucrare a pieilor sau valorificarea subproduselor din procesele cocsochimice etc.; — studii cinetice relație—catalizator-selectivitate în procesele de hidrogenare a acetilenelor, dehidrogenarea dietilbenzenului etc.

În cadrul Secțiunii a V-a, ,,Tehnologia compușilor macromoleculari'', s-au prezentat lucrări de importanță teoretică și practică deosebită referitoare la: — stereochimia polimerizării cu deschidere de inel a cicloolefinelor, polimerizarea și copolimerizarea 2-etilhexilacrilatului cu 2-cloretilmetacrilat, homocopolimerizarea monomerilor acrilici cu vinilici etc.; — sinteza unor adezivi termosensibili ai poliaminelor aromatice cu structură parabanică, a unor silicați organici, poliacrilamidei în diferite sisteme etc.

Comunicările din cadrul Secțiunii a VI-a, ,,Tehnologia silicaților și a compușilor oxidici'', au redat cercetările realizate pentru fabricarea unor produse de mare importanță economică pentru țara noastră; — ciment portland cu BaO, sticle speciale etc.

De asemenea, au fost prezentate studii vizînd aspectele de cinetică în domeniile compușilor oxidici, stabilirea influenței condițiilor de reacție sau răcire pentru fabricarea acestora, precizarea relației structură-proprietăți, precum și contribuții la optimizarea și calculul utilajelor-reactoare gaz-solid pentru reacții de disociere termică sau de fabricare a granulelor, respectiv a diferitelor tipuri de sticle.

Secțiunea a VII-a, ,,Chimie analitică și control de calitate'', a cuprins lucrările referitoare la obținerea electrozilor modificați, la determinări spectrometrice, voltametrice, polarografice, cromatografice ale diferitelor combinații și la soluții pentru stabilirea unor tehnici de analiză și control de calitate a apelor etc.

Lucrările din domeniul ,,Chimiei fizice'' au fost prezentate în cadrul secțiunilor VIII A și VIII B cuprinzînd studii realizate pentru: — determinări de structură a unor substanțe (nitroanilină substituită, derivați dibenz-(b, e)-tiepinonei, a unor roci sedimentare etc., prin RES; — explicarea cineticilor unor reacții chimice lichid—lichid, solid—solid, de reducere a CuO cu H_2, a degradării politetrafluoretenei, a radiolizei difenilaminei, a termolizei apei, a procesului de obținere a H_2 pe cale termolitică etc.; —studii privind electrosinteza organică a adiponitrilului, precum și studii de optimizare a proceselor electrochimice etc.

Lucrări de ,,Inginerie chimică'' (fenomene de transfer, respectiv de ingineria reacțiilor chimice) au fost comunicate în cadrul secțiunilor IX A, IX B și s-au referit la: — transfere de masă în sisteme granulare cu medii nenewtoniene, au la contactarea gaz-lichid nenewtonian etc.; — stabilirea ecuațiilor transferului termic în sisteme diferite — epurarea apelor reziduale fenolice cu membrane lichide, stabilirea performanțelor unor tipuri de filtre; — stabilirea modelelor matematice ale unor procese sau reactoare pentru fermentare alcoolică, oxidarea *p*-xilenului, polimerizările etenei de presiune joasă, copolimerizării stirenului cu acrilonitril, hidrosulfurarea fracțiunilor petroliere reziduale.

ANGELA LUPU

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și a reacțiilor chimice

VII. Vectorii stărilor de valență

C.Z.: 541.6:541.1234

Transformările tipice elementare pot fi exprimate cu ajutorul matricilor de reacție și al vectorilor stărilor de valență a atomilor. Starea de valență, definită ca poziția atomului în moleculă, este reprezentată în mod univoc de un vector cu patru componente (nsdt), *în care* n *este numărul electronilor neparticipanți,* s *al legăturilor simple,* d *al celor duble, iar* t *al celor triple. Tranziția între două stări de valență, ce caracterizează orice reacție chimică, se face în trepte specifice transformărilor elementare tipice mono- sau bielectronice. Aceste transformări se pot reprezenta sub forma unor subgrafuri ale stărilor de valență caracteristice unui element determinat. Totalitatea acestor subgrafuri, care includ suma elementelor individuale constituie graful conversiilor electronice ale stărilor de valență a atomilor (ECVSA, Electron Conversions of Valence States of the Atoms). Cu ajutorul subgrafurilor ECVSA este posibil să se găsească stări de valență, necunoscute încă, și să se determine treptele elementare prin care decurge orice reacție chimică. Prin caracterul univoc și structura numerică, vectorii stărilor de valență se pot folosi ca elemente de marcare în programele de calcul referitoare la determinarea și prognoza reacțiilor chimice.*

The elementary typical transformations can be expressed by means of reaction matrices and valence state vectors of the atoms. The valence state, defined as the atom position in molecule, is represented univocally by a four component vector (nsdt), *where* n *is the number of non participating electrons,* s *of the simple bonds,* d *of the double and* t *of the triple ones. The transition between two valence states, peculiar to any chemical reaction, is produced in steps, corresponding to one or two electron elementary typical transformations. These changes can be represented as subgraphs of valence states, characteristic to a given element. The reunion of these subgraphs, including the sum of the individual components, forms the graph of electron conversion of valence states of the atoms. By means of subgraphs, still unknown valence states can be found and the elementary steps of any chemical reaction pathway can be determined. By the univocal character and numerical structure, the valence state vectors can be used as labelling elements in computer programmes for chemical reaction determination and prognosis.*

Типичные элементарные превращения могут быть выражены с помощью матриц реакции и векторов валентного состояния атомов. Валентное состояние, принятое как позиция атома в молекуле, выражается однозначно четырехкомпонентным вектором (nsdt), где n число неучаствующих электронов, s число простых связей, d число двойных связей и t число тройных связей. Переход между двумя валентными состоянями, который характеризует любую химическую реакцию происходит ступенями, специфическими типичным элементарным моно- или биэлектронным превращениям. Эти превращения могут быть представлены в виде субграфов валентного состояния, специфических для данного элемента. Совокупность этих субграфов, которые включают сумму индивидуальных элементов составляет граф электронных превращений валентных состояний атомов (ECVSA, Electron Conversions of Valence States of the Atoms). С помощью субграфов ECVSA возможно обнаружить еще неизвестные валентные состояния и определить элементарные ступени, через которые протекает любая химическая реакция. Своими однозначным характером и числовой структурой векторы валентных состояний могут применяться как элементы метки в вычислительных программах для определения и прогнозирования химических реакций.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM – București.

Stabilirea unui model matematic pentru exprimarea structurilor şi a transformărilor pe care acestea le suferă în cursul reacţiilor chimice se bazează pe două aspecte de bază: 1) matricile de structură şi reacţie [1], 2) transformarea stărilor de valenţă ale atomilor (reorganizările electronice) în urma reacţiilor chimice [1, 2].

În secţiunile anterioare ale acestei serii de lucrări, s-a acordat prioritate studiului formelor matriciale ale structurilor chimice [3], pentru care s-au propus mai multe variante de exprimare [4]. Cu ajutorul matricilor BE (Bond and Electron Matrices) s-au studiat modalităţile de transpunere a reacţiilor chimice în forme matematice, pe baza operatorului matricial de reacţie [5]. Un aspect important, legat de matricea de transformare, apare îndeosebi atunci cînd se compun mecanismele globale de reacţie din transformările elementare tipice [6, 7]. S-a arătat, sub acest aspect, că, pornind de la matricile de reacţie din centrii cu doi atomi, este posibil să se ia ca bază două matrici fundamentale, care, împreună cu formele lor inverse sau permutate, dau posibilitatea construirii operatorilor matriciali ai oricăror reacţii chimice [8—10].

O problemă tot aşa de necesară ca aceea a matricilor de reacţie, pentru descrierea modelului matematic al chimiei, este reprezentată de modificarea stărilor de valenţă pe care le suferă speciile atomice în cursul unei reacţii chimice. Această problemă constituie obiectul acestei lucrări.

1. Specia chimică în moleculă

Orice specie chimică, atom, ion, radical, se caracterizează printr-o configuraţie electronică particulară care poate fi descrisă prin termenul de stare de valenţă a speciei chimice considerate, pe scurt VS (Valence State). O definiţie a stării de valenţă, ce corespunde unei interpretări riguroase a acestei noţiuni, a fost dată încă din 1934 de van V l e c k [11]: starea de valenţă este „specia chimică în moleculă". Se poate imagina că se scoate atomul din moleculă, fără să se modifice forma orbitalilor de legătură, şi atunci se obţine atomul într-o stare de valenţă specifică, ce se regăseşte într-o serie de structuri moleculare în care poate să se afle atomul considerat. În stabilirea structurilor chimice se întîlnesc interpretări asupra nestaţionarităţii unei structuri anumite. În acest caz, însă, se consideră ca stare de valenţă aproximarea statistică a stării staţionare, pentru care există interacţiuni specifice ale electronului cu atomii învecinaţi din structura pe care o constituie.

O reacţie chimică reprezintă o reorganizare a electronilor într-un centru de reacţie care conduce la o schimbare a stărilor de valenţă a atomilor. Din acest motiv, o tratare riguroasă a problemei reacţiilor chimice nu este posibilă fără o tratare neambiguă a stării de valenţă posibile pe care o poate căpăta atomul care face parte din centrul de reacţie. Modul de desfăşurare a reacţiei este determinat în mod exclusiv de treptele succesiunii prin care este posibilă reorganizarea electronilor în ansamble ce corespund unor stări de valenţă determinate.

2. Vectorii stării de valenţă

Starea de valenţă poate fi determinată complet cu ajutorul a patru componente, formînd vectorii stării de valenţă, prescurtat VVS (Vectors of Valence State). Aceste componente sînt [1, 2, 12]:

f, N, n — numărul electronilor neparticipanţi în legături;

s, S, σ — numărul legăturilor simple;
d, D, π — numărul legăturilor duble;
t, T, 2 π — numărul legăturilor triple.

Dintre cele trei notaţii propuse, în cele ce urmează se adoptă notaţia *(nsdt)* pentru vectorul stării de valenţă. În acest fel se descrie complet şi univoc o stare de valenţă pe care o poate avea orice specie atomică [1, 12, 13].

Se ia exemplul transformării vectorului stării de valenţă (0+210), şi anume $\rangle C =$ în $\rangle C \langle$, deci (0400). Diferenţa acestor vectori *(DVVS)* este (0−2+10). Prin efectuarea treptată a transformărilor *VS* se constată că, pentru a realiza această reacţie, este necesar un pas intermediar, după cum urmează:

$$\underset{(0210)}{\rangle C = O} \xrightarrow{D_N} \underset{(0300)}{\rangle C^+ - \underline{\overline{O}}^-} + \underline{\overline{X}}^- \xrightarrow{A_N} \underset{(0400)}{\rangle C \begin{matrix} \underline{\overline{O}}^- \\ \underline{\overline{X}} \end{matrix}} \qquad (1)$$

Este, deci, necesar mai întîi un proces de disociere nucleofugă (D_N) prin care se generează starea intermediară $\rangle C^+ -$ (0300), care, mai departe, printr-un proces de asociere nucleofilă (A_N) la $\underline{\overline{X}}^-$, se stabilizează în forma $\rangle C \langle$ [8, 9]. Din punctul de vedere al apariţiei sarcinii pozitive la atomul de carbon, s-ar putea pune problema în ce măsură un asemenea proces poate să determine o stare reală a reacţiei (1). Răspunsul se poate da prin faptul că este posibil să se acţioneze asupra dublei legături $\rangle C = O$, care, sub influenţa unui cîmp electric pozitiv, indus de prezenţa unui cation, slăbeşte, şi în acest fel se micşorează densitatea electronică X la atomul de carbon.

Se observă că, în principiu, acest procedeu se poate aplica nu numai în cazul unor reacţii cunoscute; procedeul are o semnificaţie generală care îi permite aplicarea şi în cazul unor reacţii ipotetice, cu condiţia respectării stărilor de valenţă şi a reorganizărilor posibile ale acestora.

3. Stările de valenţă posibile ale speciilor atomice

O specie atomică poate să participe într-o serie foarte extinsă de structuri moleculare. Starea atomului în structura moleculară considerată este chiar starea de valenţă pe care o are în acel caz. Ansamblul acestor structuri este sursa din care se pot constata în mod empiric stările de valenţă posibile ale unui atom. Dar, în locul unei specii atomice definite, se poate considera o specie simbolică A, cu ajutorul căreia să se schematizeze stările de valenţă ale tuturor elementelor.

Vectorii stărilor de valenţă, cu cele patru componente, caracterizează în mod univoc şi complet o anumită stare de valenţă, cum s-a arătat în paragraful anterior. Vectorul care are toate componentele zero, deci (0000), include protonul şi ionii liberi ai metalelor; vectorul (1000) arată starea de valenţă a atomilor de hidrogen şi a atomilor metalelor alcaline. Alte exemple sînt următoarele: $>C=$ (0210), $\overline{N} \equiv$ (2001), $-C \equiv$ (0101), $>\overline{S} =$ (2210), $=A\cdot \equiv$ (1111) etc.

În tabelul 1 sînt prezentate toate stările de valenţă, practic posibile, care corespund tuturor elementelor chimice [2]. Acest tabel cuprinde 139 poziţii pentru care se indică simbolul grafic şi cele patru componente ale vectorului care îi corespunde. S-a ţinut seamă de limitarea impusă de numărul legăturilor covalente, considerîndu-se regula octetului stabil, dar şi a formaţiilor incomplete, structuri suboctetice, pînă la starea maximă nd^4 (a se vedea ref. [2] şi literatura citată acolo). Astfel, dacă se consideră vectorul stării de valenţă cu cele patru componente $(\vec{v}_1\ \vec{v}_2\ \vec{v}_3\ \vec{v}_4)$ se poate scrie relaţia:

$$s = v_1 + v_2 + 2v_3 + 3v_4 \leqq 8 \qquad (2)$$

Cu ajutorul acestei relaţii se găseşte că în cazul protonului $s = 0$, a carbonului în acetilenă $H-C \equiv C-H$ $s = 4$, în combinaţia $F_3S \equiv \overline{N}$, pentru sulf $s = 6$, în IO_4^- $s = 8$ etc. Excepţie fac vectorii (0900)—(01200), pentru care numărul de coordinaţie este în intervalul 9—12 [14]. În stări hibride se admite existenţa a cel mult 2 triple legături pentru un atom [15]. În cazul legăturilor delocalizate din combinaţiile cu duble legături conjugate se adoptă vectorul (0210). În acelaşi sens, pentru stări de tipul $>\overset{\delta+}{P}=\overset{\delta-}{O}\cdots Me^+$ (0310) sau $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}\cdots Me^+$ (0210) se consideră două legături normale. Compuşii carbinici de tipul $>C^+<$ au *VVS* (0500), la fel structura $>\overline{C}<$.

Un caz deosebit de al celorlalţi atomi este reprezentat de atomii metalelor de tranziţie pentru care orbitalii de valenţă sînt *nd*, $(n+1)s$, $(n+1)p$, $sn = 3, 4, 5$, Orbitalii de frontieră ai formaţiilor de structură ML_n au energia cea mai joasă t_{2g}, care rezultă din structurile octaedrice, astfel că numărul lor este 6—*n;* aceasta corespunde la 1 pentru $n = 5$, 2 pentru $n = 4$, 3 pentru $n = 3$ orbitali hibrizi cu energia cea mai înaltă a vîrfurilor neocupate ale octaedrului. Numărul electronilor care se transferă în orbitalii hibrizi este prezentat în tabelul 2 [16].

Între schemele de valenţă, prezentate în tabelul 1, unele ar putea să nu satisfacă relaţia (2), care este o regulă limitativă. Astfel, în cazul hidrogenului, numărul maxim de legături este 1, în cazul elementelor din perioada 2 este 4, la elementele din perioada 3 şi 4 este 6; elementelor rămase le corespund maximum 8 legături. În cazul elementelor cu orbitali *s*, *p* şi *d* ar putea să existe 9(1+3+5), dar păturile electronice cele mai înalte sînt întotdeauna difuze şi, de aceea, valoarea 9 nu este suficientă. Este posibil ca printre cele 139 tipuri de stări de valenţă unele să se excludă, iar altele să nu fie aplicabile.

Tabelul 1

STAREA DE VALENŢĂ CA POZIŢIE A SPECIEI ATOMICE ÎN MOLECULĂ ŞI VECTORII STĂRILOR DE VALENŢĂ *(VVS)*

Nr. crt.	Simbol	*VVS* / *nsdt*
1	2	3
1	A	0000
2	$A-$	0100
3	$-A-$	0200
4	$-A<$	0300
5	$>A<$	0400
6	$>A<$	0500
7	$>A<$	0600
8	$>A<$	0700
9	$>A<$	0800
10	$>A<$	0900
11	$>A<$	01000
12	$>A<$	01100
13	$>A<$	01200
14	$A\cdot$	1000
15	$A\cdot-$	1100
16	$-A\cdot-$	1200
17	$-A\cdot<$	1300
18	$>A\cdot<$	1400
19	$>A\cdot<$	1500
20	$>A\cdot<$	1600
21	$>A\cdot<$	1700
22	$\overline{A}$	2000
23	$\overline{A}-$	2100
24	$-\overline{A}-$	2200
25	$-\overline{A}<$	2300
26	$>\overline{A}<$	2400
27	$>\overline{A}<$	2500
28	$>\overline{A}<$	2600
29	$\overline{A}\cdot$	3000
30	$\overline{A}\cdot-$	3100
31	$-\overline{A}\cdot-$	3200

(Continuare tabelul 1)

1	2	3
32		3300
33		3400
34		3500
35		4000
36		4100
37		4200
38		4300
39		4400
40		5000
41		5100
42		5200
43		5300
44		6000
45		6100
46		6200
47		7000
48		7100
49		8000
50		0010
51		0020
52		0030
53		0040
54		1010
55		1020
56		1030
57		2010
58		2020
59		2030
60		3010
61		3020
62		4010
63		4020
64		5010
65		6010
66		0110
67		0210

(Continuare tabelul 1)

1	2	3
68		0310
69		0410
70		0510
71		0610
72		1110
73		1210
74		1310
75		1410
76		1510
77		2110
78		2210
79		2310
80		2410
81		3110
82		3210
83		3310
84		4110
85		4210
86		5110
87		0120
88		0220
89		0320
90		0420
91		1120
92		1220
93		1320
94		2120
95		2220
96		3120
97		0130

(Continuare tabelul 1)

1	2	3
98		1130
99		0230
100		0001
101		0002
102		0101
103		0201
104		0301
105		0401
106		0501
107		1001
108		1101
109		1201
110		1301
111		1401
112		2001
113		2101
114		2201
115		2301
116		3001
117		3101
118		3201
119		4001
120		4101
121		5001
122		0011
123		0111
124		0211
125		0311
126		1011
127		1111
128		1211
129		2011
130		2111
131		3011
132		0021

(Continuare tabelul 1)

1	2	3
133		1021
134		0121
135		0102
136		0202
137		1002
138		2002
139		0012

În tabelul 1, prima coloană corespunde unui număr de ordine în care au fost aşezate simbolurile stărilor de valenţă. Orice încercare de a se stabili o corelare semnificativă între acest număr de ordine şi o proprietate a vectorului stării de valenţă nu duce la rezultate semnificative, în afară de primele 13 poziţii, pentru care numărul de ordine poate fi acelaşi cu numărul legăturilor simple din vectorul atomic.

Pentru un program de calcul, tabelul singur al stărilor de valenţă este insuficient. El poate, însă, să fie completat cu matricea corespunzătoare modificărilor stărilor de valenţă pentru treptele atomice.

Se pune acum problema stărilor de valenţă în cazul elementelor chimice individuale, care nu se pot deduce din tabelul 1 şi, de aceea, este necesară o indicaţie suplimentară. Aceasta se introduce cu ajutorul unui tabel în care vectorul stării de valenţă *(VVS)* este corelat prin intermediul unei matrici cu elementele chimice individuale, după cum se arată în tabelele 3 şi 4. Tabelul 3 indică în mod concret stările de valenţă a unor nemetale, iar tabelul 4 aceleaşi stări în cazul unor metale. Din prima coloană a ambelor tabele s-au exclus vectorii din tabelul 1 care nu au corespondenţi în şirul elementelor individuale luate în consideraţie.

4. Conversia stărilor de valenţă în transformările chimice

Pe baza vectorilor stărilor de valenţă este posibil, în principiu, să se studieze formele pe care le poate avea o specie chimică în cursul oricăror transformări

Tabelul 2

NUMĂRUL ELECTRONILOR CARE SE POT TRANSFERA ÎN ORBITALII HIBRIZI

Numărul electronilor	Elementele		
4	Ti	Zr	Hf
5	V	Nb	Ta
6	Cr	Mo	W
7	Mn	Te	Re
8	Fe	Ru	Os
9	Co	Rh	Ir
10	Ni	Pd	Pt

Tabelul 3

VECTORII STĂRILOR DE VALENȚĂ ALE UNOR ELEMENTE NEMETALE

VVS *nsdt*	H 1	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Br 35	I 53
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0000	1											
0100	1											
0200	1	1										
0300		1	1	1			1		1			
0400		1	1	1	1		1	1	1			
0500		1	1	1			1	1	1			
0600		1	1				1	1	1			1
0700												1
1000	1											
1200		1	1									
1300			1	1			1	1				
1400			1					1	1			
2000	1											
2100		1	1				1					
2200			1	1	1		1	1				
2300			1	1	1							
2400			1		1		1	1	1	1	1	1
2500									1	1	1	1
2600												1
3000		1										
3100			1	1			1					
3200			1	1	1							
3300								1	1			
3500			1									
4000			1				1					
4100			1	1	1			1	1			
4200				1	1	1					1	1
4300					1					1	1	1
4400											1	1
5000				1	1			1	1			
5100				1	1	1			1	1	1	1
5200										1		1
6000					1	1			1	1	1	1
6100				1	1	1			1	1	1	1
6200										1		1
7000					1	1			1	1	1	1
7100					1	1			1	1		
8000					1	1			1	1	1	1
0010			1									
0020		1	1	1				1	1			
0030									1	1	1	1
0040									1	1	1	
1010			1	1								
1020				1								
1030										1	1	1
2010			1	1			1					1
2020								1	1	1		1
3010			1	1	1			1	1			
3020									1	1	1	1
4010				1	1	1		1	1			
4020										1		
5010									1	1		
6010										1		
0110		1	1				1					
0210		1	1	1	1		1	1	1			
0310			1				1	1	1			
0410							1	1	1			
0510							1					1
1110		1	1	1			1	1				
1210			1				1	1				
2110			1	1	1		1	1	1		1	
2210			1		1			1	1	1	1	1
2310									1	1		
2410										1		
3110					1				1			
4110					1				1	1	1	1
4210												1
0120								1	1			
0220								1	1			1

Tabelul 3 *(continuare)*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0320												1
0420							1					
2120									1	1	1	1
2220												1
0130										1	1	1
0001			1				1					
0101			1	1	1		1	1				
0201			1	1				1	1			
0301			1						1			
1001			1	1								
1101			1	1								
2001			1	1	1		1	1				
2101								1	1			

VVS care nu au corespondenți printre elementele menționate în acest tabel au fost eliminați.

chimice. Acestea pot fi redate sub formă de grafuri, care includ categorii mai mult sau mai puțin extinse de reacții, cum este, de exemplu, graful totalității proceselor de disociere nucleofugă ale legăturilor simple, duble sau triple [2]. O astfel de formație este, de fapt, un subgraf al grafului ipotetic ce corespunde tuturor conversiilor electronice ale stărilor de valență ale atomilor, numit graful ECVSA (Electron Conversion of Valence States of the Atoms). Un astfel de graf este, evident, prea mare și complex pentru a fi redat în întregime. Din acest motiv se poate lucra cu porțiuni restrînse, așa cum s-a arătat.

Ca exemplu, în figura 1, se prezintă un subgraf care se referă la gruparea $\rangle C = \underline{\overline{O}}$, în care, pentru carbon, vectorul atomic este (0210), iar pentru oxigen (0410) [13]. Liniile grafului arată perechile stărilor de valență între care conversia electronilor poate să se facă în cadrul unor trepte elementare tipice, așa cum au fost descrise anterior cu ajutorul operatorului matricial de reacție [8, 9]. Vectorii încadrați exprimă transformările în care participă ambii atomi. Sînt, de asemenea, indicate procesele elementare prin care se realizează reacția chimică. Ca exemplu, se ia transformarea vectorilor centrali, deci $\binom{0210}{4010}$ în vectorii $\binom{0300}{6100}$:

$$\rangle C = \underline{\overline{O}} \underset{2A_N,\ 2A_E}{\overset{2D_N,\ 2D_E}{\rightleftarrows}} \rangle C^{+} - \underline{\overline{O}}|^{-} \qquad (3)$$

$\binom{0210}{4010}$ $\qquad$ $\binom{0300}{6100}$

În transformarea directă, în raport cu atomul de carbon, se produce un proces de disociere nucleofugă a dublei legături $(2D_N)$, iar în raport cu atomul de oxigen, o disociere electrofugă a aceleiași legături $(2D_E)$. În transformarea inversă, procesele de disociere sînt înlocuite cu inversele lor, adică au loc procesele corelate de asociere $(2A_N\, 2A_E)$.

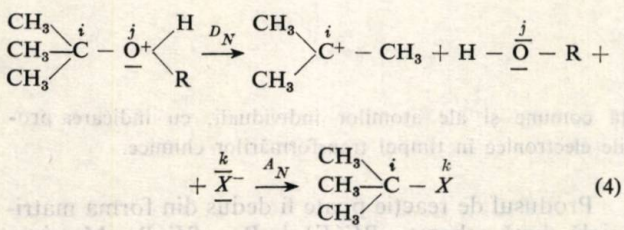
Tabelul 4

VECTORII STĂRILOR DE VALENȚĂ ALE UNOR ELEMENTE METALE

VVS / *rsdt*	Li 3	Be 4	Na 11	Mg 12	Al 13	K 19	Ca 20	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31
0000	1	1	1	1	1	1	1	1			1		1		1	1	1
0100	1	1	1	1	1	1	1		1			1	1		1	1	
0200	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0300	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
0400	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
0500	1			1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0600	1			1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
0700							1	1	1	1		1			1		
0800							1	1	1	1		1			1		
1000	1	1	1	1		1	1								1		
1100							1										
1300								1									
2000	1	1	1	1	1	1				1		1	1		1	1	
2100					1												
3000					1												1
4000								1									
5000									1								
6000										1							
0010					1			1					1				
0020					1				1			1					
0030										1		1					
1010								1									
0110					1												
0210					1				1	1	1						
0310									1	1		1		1			
0410									1	1		1					
0610									1								
0120									1		1						
0220													1	1			
0130												1					
0201									1								
0301										1							

VVS care nu au corespondenți printre elementele menționate în acest tabel au fost eliminați

O secvență de reacție, des întîlnită, este reprezentată de transformarea:



(4)

Această transformare poate fi exprimată cu ajutorul vectorilor stării de valență astfel:

$$\begin{pmatrix}0400\\2300\end{pmatrix} \xrightarrow[1D_E]{1D_N} \begin{pmatrix}0300\\4200\end{pmatrix};\ \begin{pmatrix}0300\\2000\end{pmatrix} \xrightarrow[1A_E]{1A_N} \begin{pmatrix}0400\\0100\end{pmatrix} \qquad (5)$$

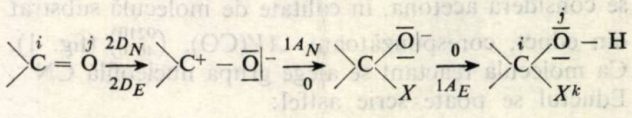
Este, deci, vorba de asocierea perechilor de mecanisme tipice $1D_N\ 1A_N$, adică un proces de substituție nucleofilă monomoleculară *(S_N1)*, pentru care s-a dedus matricea R_{13} [9]. Aceasta este o sumă a matricilor $R_9(D_N)$ și $R_{10}(A_N)$, [8], sau, dacă se consideră doar trei matrici fundamentale, atunci R_{13} este dată de suma:

$$R_{13} = {}^{p}R_7 + {}^{p}\overline{R}_7 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (6)$$

În acest fel matricea de reacție se corelează cu vectorii stărilor de valență, ceea ce oferă o posibilitate de codificare într-un program de calcul de tip REEL (reorganizarea electronilor de valență) [2, 12].

Pentru un astfel de program, matricea de forma R_{13} corespunde mecanismului de reacție S_N1.

O problemă importantă este reprezentată de secvența pașilor elementari în stabilirea mecanismului global de reacție. În acest sens, pe baza grafului din figura 1, se ia ca exemplu transformarea [13]:



(7)

$$\begin{pmatrix}0210\\4010\end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix}0300\\6100\end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix}0400\\6100\end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix}0400\\4200\end{pmatrix}$$

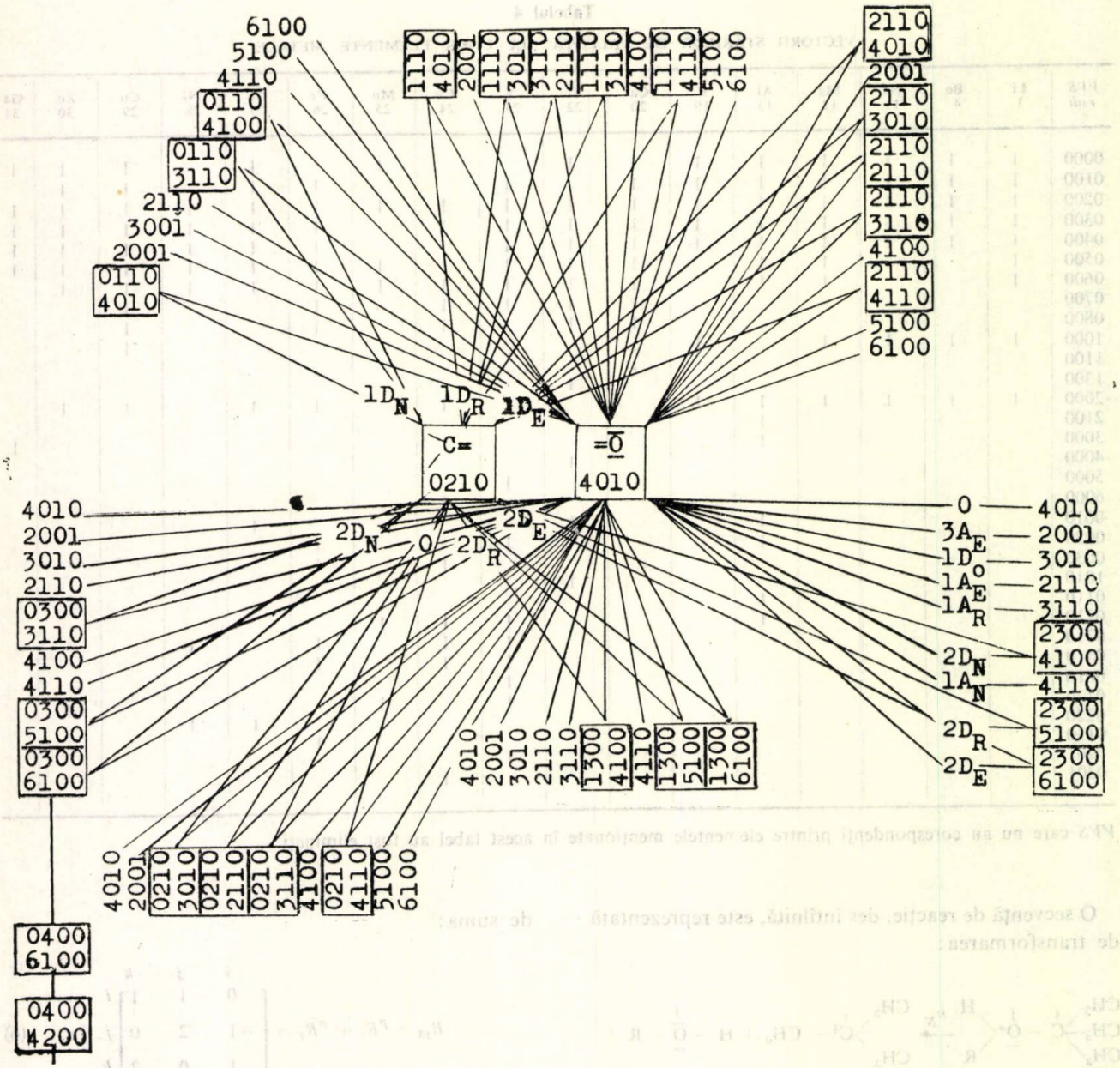
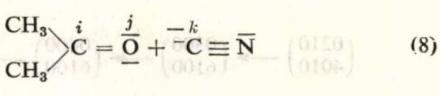


Fig. 1. Subgraful vectorului atomic $\binom{0210}{4010}$, (CO); stările de valență comune și ale atomilor individuali, cu indicarea proceselor elementare tipice prin care se produc conversiile electronice în timpul transformărilor chimice.

Forțarea primului pas D_N se poate realiza practic prin slăbirea dublei legături. Astfel, în prezența unui cation se realizează interacțiunea $\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}\cdots M^+$. Pașii următori decurg fără dificultăți și în acest fel se realizează o reacție cu mecanismul $2D_N\ 1A_N$, deci S_N1, pentru atomul de carbon (indexat cu i) și $2D_E\ 1A_E$, deci S_E1, pentru atomul de oxigen (indexat cu j). Substituentul nucleofil X^- este indexat cu k. Pentru a folosi schema (7), la un caz concret, se consideră acetona, în calitate de moleculă-substrat din educt, corespunzătoare $AV(CO)$, $\binom{0210}{4010}$ (fig. 1). Ca moleculă reactant se alege grupa nucleofilă CN^-. Eductul se poate scrie astfel:

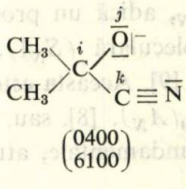


(8)

Produsul de reacție poate fi dedus din forma matricială după schema: $BE(E) + R = BE(P)$. Matricea R este dată de relația (6):

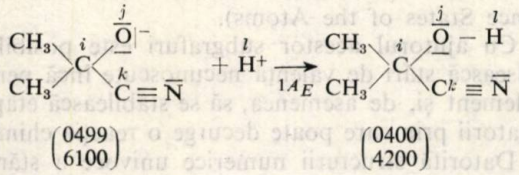
$$\underset{BE(E)}{\begin{matrix} i & j & k \\ \begin{bmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \end{matrix}} + \underset{R}{\begin{matrix} i & j & k \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} \end{matrix}} = \underset{BE(P)}{\begin{matrix} i & j & k \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 6 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \end{matrix}} \qquad (9)$$

Ținînd seamă de indexarea eductului (8), pentru produsul de reacție rezultă compusul:



(10)

Dar *VVS* (6100) din (10) diferă de *VVS* (4200) din (7). Compusul (10) nu este deci produsul căutat al eductului (8). Pentru a găsi răspunsul corect este necesar să se realizeze şi pasul $1A_E$ pentru atomul de oxigen din reacţia (7), astfel:



(11)

$\begin{pmatrix}0499\\6100\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}0400\\4200\end{pmatrix}$

În acest fel rezultă că, prin codificarea vectorilor stărilor de valenţă, se introduc elemente de control care permit să se obţină răspunsuri mai corecte la prognoza produsului unei reacţii chimice.

5. Subgrafuri ale grafului ECVSA

Reacţia (1) arată că tranziţia între două stări de valenţă nu se face în mod obişnuit printr-o singură treaptă de reorganizare a electronilor de valenţă. Această circumstanţă este mai importantă decît poate să pară, deoarece permite să se studieze existenţa unor stări de valenţă care corespund unor cazuri mai puţin obişnuite printre combinaţiile cunoscute. În acest fel, în mod implicit, se poate considera, cu un grad mare de probabilitate, că sînt posibile unele combinaţii noi sau puţin cunoscute, în care să poată fi regăsite stările de valenţă care le corelează.

În literatură [8] se tratează o serie de cazuri interesante în care se arată cum se pot regăsi stări de valenţă rar întîlnite. Un asemenea caz este reprezentat de etoxicarbonilcarbena cu formula $\cdot\overline{C}-COOC_2H_5$ în care unul dintre atomii de carbon este în starea $\cdot\overline{C}-$. Problema care se pune aici este să se ia în consideraţie stările carbonului elementar. Se admite că, în starea de bază, atomul de carbon are doi electroni neîmperechiaţi: $\cdot\overline{C}\cdot$. Pentru această configuraţie, orbitalii *LUMO* sînt situaţi la partea inferioară. Într-un subgraf de tip *ECVSA* acest atom formează nodul cu starea de valenţă (4000). Rămîne să se determine calea pe care se poate ajunge la această formă, pornind de la stări de valenţă obişnuite: (4100), (2100), (3100). Se foloseşte în acest scop graful din figura 2, care arată transformările succesive posibile. De aici rezultă că toate aceste trei căi conduc la starea (2200), iar de aici se poate ajunge la (2300) şi, în fine, la o stare normală, cum este (0210).

În alte cazuri apare necesară introducerea unor stări de valenţă necunoscute încă, proprie unui element anumit, pentru a se putea completa nodurile lipsă ale grafului *ECVSA*. Astfel, pentru nodul (2120) sau $-\overline{Cl}\langle$ al subgrafului stărilor de valenţă ale clorului trebuie să existe un nod suplimentar cu ajutorul căruia să se poată ajunge, printr-un proces de heteroliză, la nodul (0130), deci $\rangle Cl\langle$. Pe această bază se poate presupune existenţa unor stări intermediare instabile de valenţă, cum sînt următoarele: (0030) $\rangle Cl^+ =$, (2030) $\rangle\overline{Cl}^- =$ şi (2220) $\rangle\overline{Cl}-\langle$, după cum se arată în figura 3. Rezultă că starea

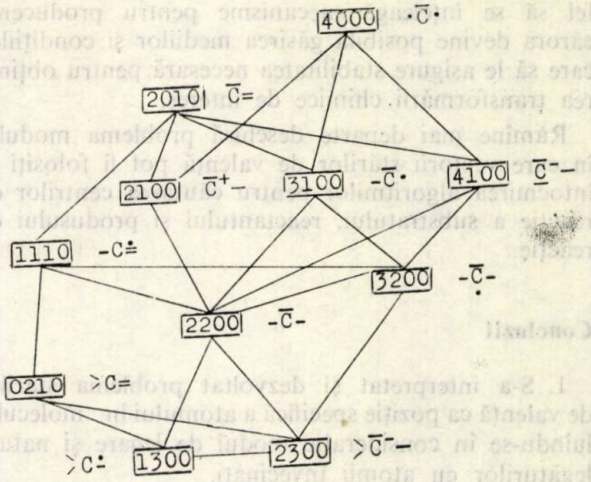


Fig. 2. Subgraful de tip *ECVSA* pentru o parte a stărilor de valenţă ale carbonului pentru indicarea căilor de transformare de la stări normale la stări corespunzătoare compuşilor carbenici.

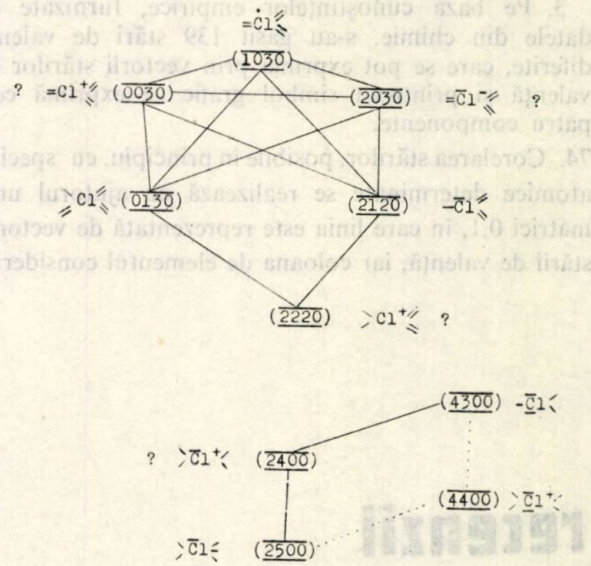


Fig. 3. Subgraf de tip *ECVSA* pentru o parte a stărilor de valenţă ale clorului; se arată stări de valenţă necunoscute practic, dar necesare tranziţiei între stări prin conversii permise.

(2400) $\rangle\overline{Cl}^+\langle$, ar putea să se situeze între nodurile (4300) $-\overline{Cl}\langle$ şi (2500) $\rangle\overline{Cl}-$. Elemente de sprijin s-ar putea căuta între stările similare ale atomilor de brom şi iod. Se constată că datele experimentale referitoare la brom pun în evidenţă un număr foarte mic de exemple, iar graful corespunzător rămîne sumar.

Domeniul construirii subgrafurilor de tip *ECVSA* este în acelaşi timp vast şi interesant. Un studiu amănunţit al acestor subgrafuri, sistematizat pe elementele individuale concrete, poate să conducă la găsirea unor stări de valenţă noi, care, chiar dacă nu sînt stabile, dau posibilitatea să se explice treptele elemen-

tare obligatorii prin care decurge reacția și în acest fel să se înțeleagă mecanisme pentru producerea cărora devine posibilă găsirea mediilor și condițiilor care să le asigure stabilitatea necesară pentru obținerea transformării chimice de interes.

Rămîne mai departe deschisă problema modului în care vectorii stărilor de valență pot fi folosiți la întocmirea algoritmilor pentru căutarea centrilor de reacție a substratului, reactantului și produsului de reacție.

Concluzii

1. S-a interpretat și dezvoltat problema stărilor de valență ca poziție specifică a atomului în moleculă, luîndu-se în considerație modul de legare și natura legăturilor cu atomii învecinați.

2. În acest sistem de interpretare starea de valență este determinată de vectorul atomic ce se compune din patru componente: numărul electronilor neparticipanți, *n*, numărul legăturilor simple, *s*, al celor duble, *d*, și al celor triple, *t*. Cu aceste notații vectorul stării de valență se exprimă prin notația *(nsdt)*.

3. Pe baza cunoștințelor empirice, furnizate de datele din chimie, s-au găsit 139 stări de valență diferite, care se pot exprima prin vectorii stărilor de valență și printr-un simbol grafic ce exprimă cele patru componente.

74. Corelarea stărilor, posibile în principiu, cu speciile atomice determinate se realizează cu ajutorul unei matrici 0,1, în care linia este reprezentată de vectorul stării de valență, iar coloana de elementul considerat.

5. Tranziția între două stări de valență se face în trepte pe baza transformărilor mono- și bielectronice, alcătuindu-se subgrafuri pe elemente și stări de valență; totalitatea aestor subgrafuri constituie graful conversiilor electronice ale stărilor de valență ale atomilor *(ECVSA*, Electron Conversion of Valence States of the Atoms).

6. Cu ajutorul acestor subgrafuri este posibil să se găsească stări de valență necunoscute încă pentru un element și, de asemenea, să se stabilească etapele obligatorii prin care poate decurge o reacție chimică.

7. Datorită structurii numerice univoce a stărilor de valență, este posibilă folosirea acestora în programele de calcul ca simboluri ce pot fi introduse în memoria calculatoarelor.

Bibliografie

1. UGI, I., BAUER, J., BRANDT, J., FRIEDRICH, J., GASTEIGER, J. JOCHUM, C. și SCHUBERT, W., Angew. Chem., **91**, 1976, p. 99; idem, ibid. (Int. Ed. Engl.), **18**, 1979, p. 111.
2. KRATOCHVIL, M., KOCA, J. și KVASNICKA, V., Chem. Listy, **79**, 1985, p. 807.
3. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (București), **35**, 1984, p. 307; idem. Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 428.
4. BALABAN, A., T., (ed) „Chemical Application on Graph Theory", Academic Press, London, 1976.
5. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (București), **35**, 1984. p. 598; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 441.
6. GUTHRIE, R. D., J. Org. Chem., **40**, 1975, p. 402.
7. GUTHRIE, D., ROBERT, System for Symbolisation of Reaction Mechanisms (Draft No. 6), Organic Chemistry Division, Commission III, 1984.
8. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 1987, p. 373.
9. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38** nr. 1987, p. 461.
10. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 1987, p. 653.
11. VAN VLECK, J., H., J. Chem. Phys., **2**, 1934, p. 782.
12. KRATOCHVIL, M. Chm. Listy, **77** 1983, p. 225.
13. KRATOCHVIL, M., KOCA, J. și KVASNICKA, V., Chem. Listy, **78**, 1984, p. 1.
14. SIMON, A., Angew. Chem., **95** 1983, p. 111.
15. COTTON, F., A. și WALTON, F. R.,,Multiple Bonds between Metal Atoms", Wiley, N. Y., 1982.
16. HOFFMAN, R., Angew. Chem., **94**, 1982, p. 725.

Intrat în redacție: 30.IV.1987

recenzii

S. HAUPTMANN: Einführung in die organische Chemie. **Introducere în chimia organică.** Ed. a 2-a revăzută. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986, 377 pag.

Manualul recenzat, ca și ediția I din anul 1982, de care diferă puțin, este recunoscut ca un curs autorizat pentru predarea chimiei organice la universitățile și instituțiile de studii superioare din R.D.G. Întregul material este organizat în 5 capitole. Capitolul 1 reprezintă o introducere însoțită de o scurtă notiță istorică. În capitolul al 2-lea, se prezintă noțiunile de bază ale structurii combinațiilor organice: compoziție calitativă și cantitativă, structura (în sensul clasic al noțiunii) și metodele de elucidare a acesteia, clasificarea și nomenclatura compușilor organici, structura electronică cu specificarea tipurilor de legături chimice, (îndeosebi covalente) și de sisteme conjugate, izomerie sterică cu principalele tipuri ale acesteia. Al treilea capitol se referă la noțiunile de bază ale reacțiilor compușilor organici: reacții și procese elementare, mecanism și reactivitate. În capitolul al 4-lea, întitulat „Unele clase de compuși organici" se trece în revistă aproape întreaga chimie organică descriptivă. Capitolul este împărțit în trei subcapitole: hidrocarburi, compuși cu heteroatomi în grupele funcționale, compuși heterociclici. Fiecare subcapitol cuprinde mai multe paragrafe ce se referă la clasele de compuși corespunzători. Pentru fiecare clasă se dau cîteva exemple tipice de compuși, grupați pe subclase, generalități despre proprietățile fizice, sursele naturale pentru compușii din clasa tratată, metode de sinteză, proprietăți chimice și reacții tipice, acțiunea biologică (unde este cazul) și rolul în procesele biochimice, importanța tehnică. Majoritatea paragrafelor sînt însoțite de scheme sintetice cu exemple de reprezentanți tipici. Capitolul al 5-lea este consacrat compușilor naturali. Reprezintă o foarte sumară trecere în revistă a 7 clase de compuși naturali: zaharuri, grăsimi, proteine și proteide, acizi nucleici, alcaloizi, terpene și steroizi. Pentru fiecare clasă se dau cîteva paragrafe referitoare la subclasele cele mai însemnate, mono-, oligo- și polizaharide, subclase de alcaloizi etc. Manualul este caracterizat printr-un stil foarte concis, ceea ce-l face să fie potrivit ca memorator al noțiunilor de bază ale chimiei organice. Considerăm că stilul foarte lapidar se reflectă în nivelul de tratare a subiectelor: sînt cu totul insuficiente exemplele ilustrative bazate pe rezultate experimentale prin care chimia organică, dintr-un sistem de date empirice, definiții și enunțuri, devine o construcție vastă științifică pătrunsă de o logică internă proprie și care se învață prin înțelegere și nu numai prin memorare.

TAMARA AMBRUȘ

DAN GEANĂ

O nouă ecuație de stare pentru fluide

III. Generalizarea ecuațiilor de stare cubice de tip van der Waals

C.Z.: 532:54-162

Se arată că ecuația cubică de stare prezentată în lucrările anterioare este generală. Toate formele cubice de tip van der Waals propuse în literatură sînt cazuri particulare ale ecuației generale de stare prin impunerea de restricții corespunzătoare. Generalizarea permite unele corelări între diferitele forme cubice de tip van der Waals.

The present paper shows that the cubic equation of state presented in our previous papers is of general value. All the cubic van der Waals forms proposed in the literature are particular cases of the general equation of state under suitaole restrictions. The generalization allows certain correlations among the different cubic forms of the van der Walls type.

Показывается, что кубическое уравнение состояния, приведенное в предыдущих работах является общим. Все кубические формы типа ван дер Ваальс, предлагаемые в литературе являются частными случаями общего уравнения состояния если на них налагаются соответствующие запреты. Обобщение позволяет некоторые взаимосвязи между различными кубическими формами типа ван дер Ваальс.

În lucrările precedente s-a prezentat o nouă ecuație cubică de stare, obținută prin modificarea și reducerea unei forme propuse inițial de Himpan [1—3]. Ecuația de stare are forma [3]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 + c} \tag{1}$$

Scopul acestei lucrări este de a arăta că toate ecuațiile cubice de tip van der Waals din literatură sînt cazuri particulare ale ecuației (1). Aceasta este, deci, o formă cubică generală. Utilitatea acestei generalizări constă în posibilitatea de a stabili noi corelații între diversele forme din literatură. Este de asemenea mai ușor de stabilit care sînt avantajele unei forme în raport cu celelalte. Generalizarea prezentată poate fi utilizată și în calcule, respectiv în programe de calculator, în sensul folosirii ecuației generale (1) și a expresiilor derivate din aceasta, de exemplu, ecuația pentru coeficientul de fugacitate (25) în [3], cu restricții corespunzătoare impuse constantelor.

Ecuația cubică generală redusă

Prin reducerea ecuației (1) se obține [2, 3]:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - B')} - \frac{A' \cdot \alpha(T_r)}{(V_r - D')^2 + C'} \tag{2}$$

Folosind notația $U = Z_c(V_r - 1)$ se obține și forma redusă [2, 3]:

$$P_r = \frac{T_r}{U + B} - \frac{A \cdot \alpha(T_r)}{(U + D)^2 + C} \tag{3}$$

unde:

$$B = (1 + m)/(\alpha_c + m);\ A = (1 - B)^3;$$
$$C = (1 - B)^2(B - 1/4);\ D = (1 - B)/2 \tag{4}$$

cu m = parametrul de contracție al izotermelor și

$$\alpha(T_r) = T_r^{-m};\ \alpha_c = (\partial P_r/\partial T_r)_{V_r = 1,\ T_r = 1} \tag{5}$$

Constantele notate cu indicele prim sînt:

$$A' = A/Z_c^2;\ B' = 1 - B/Z_c;\ C' = C/Z_c^2;$$
$$D' = 1 - D/Z_c \tag{6}$$

Ecuația (1) poate fi scrisă și în forma:

$$P = \frac{RT}{V - \frac{Z_c RT_c}{P_c} B'} - \frac{A'\left(Z_c^2 R^2 T_c^2/P_c\right) \cdot \alpha(T_r)}{\left(V - \frac{Z_c RT_c}{P_c} D'\right)^2 + \frac{Z_c^2 R^2 T_c^2}{P_c^2} C'} \tag{7}$$

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică

cu expresiile evidente pentru a, b, c, d:

$$a = \frac{Z_c^2 R^2 T_c^2}{P_c} A' \alpha (T_r); \quad b = \frac{Z_c RT_c}{P_c} B' \tag{8}$$

$$c = \frac{Z_c^2 R^2 T_c^2}{P_c^2} C'; \quad d = \frac{Z_c RT_c}{P_c} D'$$

sau

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{P_c} A \alpha (T_r); \quad b = \frac{RT_c}{P_c} (Z_c - B) \tag{9}$$

$$c = \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} C; \quad d = \frac{RT_c}{P_c} (Z_c - D)$$

După cum a arătat Martin [4, 5], pentru ecuații de stare cu două constante, condițiile de punct critic uzuale fiind în număr de 3, se pot obține în funcție de perechile (T_c, P_c), (P_c, V_c) și (T_c, V_c) trei forme diferite. În practică, se utilizează numai forma ecuației de stare bazată pe exprimarea constantelor și reducere prin perechea de parametri (T_c, P_c). Deși pentru ecuația (1) această problemă nu apare, ea satisfăcînd simultan valorile T_c, P_c și V_c experimentale, avînd în vedere particularizarea ei din această lucrare, este utilă o reducere ușor diferită de cea din lucrările anterioare. Astfel, ecuația (1) poate fi redusă la forma:

$$P_r = \frac{Tr}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \alpha (T_r)}{(Z_c V_r - \Omega_b)^2 + \Omega_c} \tag{10}$$

cu

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2 T_c^2\right)/\alpha (T_r); \; \Omega_b = bP_c/(RT_c);$$

$$\Omega_c = cP_c^2/\left(R^2 T_c^2\right); \quad \Omega_d = dP_c/(RT_c) \tag{11}$$

Aplicînd condițiile critice din [2, 3] rezultă sistemul

$$\alpha_c = \frac{1}{Z_c - \Omega_b} + \frac{\Omega_a m}{(Z_c - \Omega_d)^2 + \Omega_c} \tag{12}$$

$$1 = \frac{1}{Z_c - \Omega_b} - \frac{\Omega_a}{(Z_c - \Omega_d)^2 + \Omega_c} \tag{13}$$

$$0 = \frac{-Z_c}{(Z_c - \Omega_b)^2} + \frac{2\,\Omega_a (Z_c - \Omega_d) Z_c}{[(Z_c - \Omega_d)^2 + \Omega_c]^2} \tag{14}$$

$$0 = \frac{2 Z_c^2}{(Z_c - \Omega_b)^3} - \frac{2\,\Omega_a Z_c^2 [3 (Z_c - \Omega_d)^2 - \Omega_c]}{[(Z_c - \Omega_d)^2 + \Omega_c]^3} \tag{15}$$

cu soluția

$$\Omega_a = \left(\frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + m}\right)^3 = A; \; \Omega_b = Z_c - \frac{1 + m}{\alpha_c + m} = Z_c - B \tag{16}$$

$$\Omega_c = \frac{(\alpha_c - 1)^2 (3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + \mathrm{m})^3} = C;$$

$$\Omega_d = Z_c - \frac{\alpha_c - 1}{2 (\alpha_c + m)} = Z_c - D$$

iar pentru constantele a, b, c, d rezultă combinînd cu (9):

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \Omega_a \alpha (T_r); \quad b = \frac{RT_c}{P_c} \Omega_b$$

$$c = \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \Omega_c; \quad d = \frac{RT_c}{P_c} \Omega_d \tag{17}$$

În continuare, se va arăta pentru unele din cele mai utilizate ecuații de stare cubice din literatură că ele pot fi considerate cazuri particulare ale formelor (1—3) sau (10).

Ecuația van der Waals

Ecuația van der Waals rezultă din (1) prin impunerea condițiilor:

$$c = d = 0 \text{ și } a(T) = a = \text{constant}$$

cînd se obține [6]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{18}$$

Prin reducere rezultă forma particulară van der Waals a ecuației (10):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a}{Z_c^2 V_r^2} \tag{19}$$

cu

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2 T_c^2\right) \text{ și } \Omega_b = bP_c/(RT_c) \tag{20}$$

Utilizînd condițiile de punct critic rezultă:

$$\Omega_b = 1/8; \quad \Omega_a = 27/64; \quad \zeta_c = 3/8 \tag{21}$$

unde ζ_c este valoarea calculată a factorului de compresibilitate critic.

Rearanjînd ecuația (19) se obține

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c (V_r - B')} - \frac{A'}{V_r^2} \tag{22}$$

cu

$$A' = \Omega_a / Z_c^2 = 27/\left(64 Z_c^2\right) \quad B' = \Omega_b / Z_c = 1/(8 Z_c) \tag{23}$$

Ecuația (22) este un caz particular al formei generale (2) cu $C' = D' = 0$ și $\alpha(T_r) = 1$. Forma specială corespunzînd ecuației (3) se obține pentru

$$A = A' Z_c^2 = \Omega_a = 27/64$$

$$B = (1 - B') Z_c = Z_c - \Omega_b = Z_c - 1/8 \tag{24}$$

$$D = (1 - D') Z_c = Z_c$$

$$C = 0$$

Ecuaţia Redlich-Kwong şi variantele sale

Ecuaţia Redlich-Kwong are forma [7]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+b/2)^2-(b/2)^2} \tag{25}$$

cu $a(T) = T^{-0,5}$. Ecuaţia (25) este de forma (1) pentru $c = -(b/2)^2$, $d = -b/2$. Pentru alte expresii ale funcţiei $a(T)$ se obţin variantele Soave [8], Wilson [9] etc. Efectuînd reducerea se obţine forma particulară Redlich-Kwong a ecuaţiei (10):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \alpha(T_r)}{Z_c V_r (Z_c V_r + \Omega_b)} \tag{26}$$

cu

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2 T_c^2\right)/\alpha(T_r); \quad \Omega_b = bP_c/(RT_c);$$
$$\alpha(T_r) = T_r^{-0,5} \tag{27}$$

Pentru variantele sale, rezultă diferite funcţii $\alpha(T_r)$. De exemplu pentru varianta Soave:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2 \tag{28}$$

Din condiţiile de punct critic rezultă

$$\Omega_a = 0,42748; \quad \Omega_b = 0,08664; \quad \zeta_c = 0,333 \tag{29}$$

Rearanjînd ecuaţia (26) în forma:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c\left(V_r - \frac{\Omega_b}{Z_c}\right)} - \frac{\Omega_a/Z_c^2 \alpha(T_r)}{\left(V_r + \frac{\Omega_b}{2Z_c}\right)^2 - \left(\frac{\Omega_b}{2Z_c}\right)^2} \tag{30}$$

se obţine un caz particular al ecuaţiei generale (2) cu

$$A' = \Omega_a/Z_c^2 = 0,42748/Z_c^2$$
$$B' = \Omega_b/Z_c = 0,08664/Z_c$$
$$C' = -\left[\Omega_b/(2Z_c)\right]^2 = -(0,04332/Z_c)^2 \tag{31}$$
$$D' = -\Omega_b/(2Z_c) = -0,04332/Z_c$$

Forma particulară corespunzătoare ecuaţiei (3) se obţine pentru:

$$A = A' Z_c^2 = \Omega_a = 0,42748$$
$$B = (1 - B') Z_c = Z_c - \Omega_b = Z_c - 0,08664 \tag{32}$$
$$C = C' Z_c^2 = -(\Omega_b/2)^2 = -0,04332^2 = -0,0018766$$
$$D = (1 - D') Z_c = Z_c + \Omega_b/2 = Z_c + 0,04332$$

Ecuaţia Peng-Robinson

Ecuaţia Peng-Robinson [10] are forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+b)^2 - 2b^2} \tag{33}$$

care corespunde ecuaţiei (1) cu condiţiile $c = -2b^2$ şi $d = -b$. Prin reducere se obţine forma particulară Peng-Robinson a ecuaţiei (10):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} \frac{\Omega_a \alpha(T_r)}{(Z_c V_r + \Omega_b)^2 - 2\Omega_b^2} \tag{34}$$

cu

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2 T_c^2\right)/\alpha(T_r); \quad \Omega_b = bP_c/(RT_c);$$
$$\alpha(T_r) = \left[1 + K\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2 \tag{35}$$

Din condiţiile de punct critic se obţine:

$$\Omega_a = 0,457236; \quad \Omega_b = 0,0778; \quad \zeta_c = 0,3074 \tag{36}$$

Rearanjînd ecuaţia (34) în forma:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - \Omega_b/Z_c)} - \frac{\Omega_a/Z_c^2 \alpha(T_r)}{(V_r + \Omega_b/Z_c)^2 - 2(\Omega_b/Z_c)^2} \tag{37}$$

se obţine corespondenţa cu ecuaţia generală (2) pentru:

$$A' = \Omega_a/Z_c^2 = 0,457236/Z_c^2$$
$$B' = \Omega_b/Z_c = 0,0778/Z_c \tag{38}$$
$$C' = -2(\Omega_b/Z_c)^2 = -2(0,0778/Z_c)^2$$
$$D' = -\Omega_b/Z_c = -0,0778/Z_c$$

Ecuaţiile particulare pentru constantele din ecuaţia (3) sînt:

$$A = A' Z_c^2 = \Omega_a = 0,457236$$
$$B = (1 - B') Z_c = Z_c - \Omega_b = Z_c - 0,0778 \tag{39}$$
$$C = C' Z_c^2 = -2\Omega_b^2 = -2(0,0778)^2 = -0,0121057$$
$$D = (1 - D') Z_c = Z_c + \Omega_b = Z_c + 0,0778$$

Ecuaţia Schmidt-Wenzel

Această ecuaţie are forma [11]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \tag{40}$$

sau rearanjînd:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V + ub/2)^2 + \left(w - \frac{u^2}{4}\right) b^2} \tag{41}$$

care corespunde ecuaţiei (1) cu condiţiile $c = \left(w - \frac{u^2}{4}\right) b^2$ şi $d = -ub/2$. Prin reducere se obţine forma particulară Schmidt-Wenzel a ecuaţiei (10):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \alpha(T_r)}{(Z_c V_r + u\,\Omega_b/2)^2 + \left(w - \frac{u^2}{4}\right)\Omega_b^2} \tag{42}$$

cu

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2 T_c^2\right)/\alpha(T_r); \quad \Omega_b = bP_c/(RT_c);$$
$$\alpha(T_r) = \left[1 + K\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2 \tag{43}$$

Din condiţiile impuse: $u = 1 - w$ şi $w = -3\omega$, rezultă pentru punctul critic:

$$\Omega_a = [1 - \zeta_c(1 - \beta_c)]^3; \quad \Omega_b = \beta_c \cdot \zeta_c \tag{44}$$

unde β_c este dat de soluția cubicei

$$(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0 \quad (45)$$

și

$$\zeta_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c \omega)} \quad (46)$$

Rearanjînd ecuația (42) în forma

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - \Omega_b/Z_c)} - \frac{\Omega_a/Z_c^2 \alpha(T_r)}{(V_r + (u/2)(\Omega_b/Z_c))^2 + \left(w - \frac{u^2}{4}\right)\left(\frac{\Omega_b}{Z_c}\right)^2} \quad (47)$$

se obține corespondența cu ecuația generală (2) pentru

$$\begin{aligned} A' &= \Omega_a/Z_c^2 = [1 - \zeta_c(1 - \beta_c)]^3/Z_c^2 \\ B' &= \Omega_b/Z_c = \beta_c\zeta_c/Z_c \\ C' &= (w - u^2/4)(\Omega_b/Z_c)^2 = (w - u^2/4)(\beta_c\zeta_c/Z_c)^2 \\ D' &= -(u/2)(\Omega_b/Z_c) = -(u/2)\beta_c\zeta_c/Z_c \end{aligned} \quad (48)$$

Forma particulară corespunzătoare ecuației (3) rezultă pentru:

$$\begin{aligned} A &= A' Z_c^2 = \Omega_a = [1 - \zeta_c(1 - \beta_c)]^3 \\ B &= (1 - B')Z_c = Z_c - \Omega_b = Z_c - \beta_c\zeta_c \\ C &= C'Z_c^2 = (w - u^2/4)\Omega_b^2 = (w - u^2/4)(\beta_c\zeta_c)^2 \\ D &= (1 - D')Z_c = Z_c + (u/2)\Omega_b = Z_c + (u/2)\beta_c\zeta_c \end{aligned} \quad (49)$$

Ecuația Usdin-McAuliffe

Ecuația are forma [12]

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + d_u)} \quad (50)$$

sau rearanjînd

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + d_u/2)^2 - (d_u/2)^2} \quad (51)$$

corespunzător ecuației (1) pentru $c = -(d_u/2)^2$, $d = -d_u/2$. O formă similară cubică a fost propusă independent de Fuller [13]. Prin reducere, se obține forma particulară Usdin-Mc Auliffe a ecuației (10):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \alpha(T_r)}{(Z_c V_r + \Omega_d/2)^2 - (\Omega_d/2)^2} \quad (52)$$

cu $\alpha(T_r)$ de tip Soave (28) și

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2T_c^2\right)/\alpha(T_r); \quad \Omega_b = bP_c/(RT_c); \quad \Omega_d = d_uP_c/(RT_c) \quad (53)$$

Din condițiile pentru punctul critic rezultă:

$$\Omega_d = \beta_c; \quad \Omega_b = \beta_c + 3\zeta_c - 1; \quad \Omega_a = \zeta_c^3/\Omega_b \quad (54)$$

cu β_c dat de soluția cubicei

$$\beta_c^3 + \beta_c^2(6\zeta_c - 1) + \beta_c(4\zeta_c - 1)3\zeta_c + (8\zeta_c - 3)\zeta_c^2 = 0 \quad (55)$$

și ζ_c considerat ca un parametru.

Rearanjînd ecuația (52) în forma

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - \Omega_b/Z_c)} - \frac{\Omega_a/Z_c^2 \alpha(T_r)}{(V_r + \Omega_d/(2Z_c))^2 - (\Omega_d/(2Z_c))^2} \quad (56)$$

se obține forma particulară corespondentă ecuației generale (2) pentru:

$$\begin{aligned} A' &= \Omega_a/Z_c^2 = \zeta_c^3/(\beta_c + 3\zeta_c - 1)/Z_c^2 \\ B' &= \Omega_b/Z_c = (\beta_c + 3\zeta_c - 1)/Z_c \\ C' &= -(\Omega_d/2Z_c)^2 = -(\beta_c/(2Z_c))^2 \\ D' &= -\Omega_d/(2Z_c) = -\beta_c/(2Z_c) \end{aligned} \quad (57)$$

Expresia specială corespunzătoare ecuației (3) rezultă pentru:

$$\begin{aligned} A &= A' Z_c^2 = \Omega_a = \zeta_c^3/(\beta_c + 3\zeta_c - 1) \\ B &= (1 - B')Z_c = Z_c - \Omega_b = Z_c - (\beta_c + 3\zeta_c - 1) \\ C &= C' Z_c^2 = -(\Omega_d/2)^2 = -(\beta_c/2)^2 \\ D &= (1 - D')Z_c = Z_c + \Omega_d/2 = Z_c + \beta_c/2 \end{aligned} \quad (58)$$

Ecuația Martin

Ecuația Martin are forma [5]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + d_M)^2} \quad (59)$$

care constituie o particularizare a ecuației (1) pentru $d = -d_M$ și $c = 0$.

Prin reducere se obține forma particulară Martin a ecuației (10):

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \alpha(T_r)}{(Z_c V_r + \Omega_d)^2} \quad (60)$$

cu

$$\alpha(T_r) = T_r^{-m} \text{ și}$$

$$\Omega_a = aP_c/\left(R^2T_c^2\right)/\alpha(T_r); \quad \Omega_b = tP_c/(RT_c); \quad \Omega_d = d_MP_c/(RT_c) \quad (61)$$

Din condițiile pentru punctul critic și din condiția de translație rezultă:

$$\Omega_a = 27/64; \quad \Omega_b = tP_c/(RT_c); \quad \Omega_d = 1/8 - \Omega_b \quad (62)$$

cu t = parametrul de translație.

Rearanjînd ecuația (60) la forma:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(V_r - \Omega_b/Z_c)} - \frac{\Omega_a/Z_c^2 \alpha(T_r)}{(V_r + \Omega_d/Z_c)^2} \quad (63)$$

se obține corespondența cu ecuația generală (2) pentru:

$$\begin{aligned} A' &= \Omega_a/Z_c^2 = 27/\left(64 Z_c^2\right) \\ B' &= \Omega_b/Z_c = tP_c/(RT_cZ_c) \\ C' &= 0 \\ D' &= -\Omega_d/Z_c = (\Omega_b - 1/8)/Z_c = (tP_c/(RT_c) - 1/8)/Z_c \end{aligned} \quad (64)$$

Tabelul 1

CONSTANTELE ECUAȚIEI GENERALE (3) PENTRU DIFERITE ECUAȚII DE STARE CUBICE

Ecuația	*A*	*B*	*C*	*D*
van der Waals [6]	$\Omega_a = 27/64 = 0{,}421875$	$Z_c - \Omega_b = Z_c - 1/8 = Z_c - 0{,}125$	0	Z_c
Redlich-Kwong [7]	$\Omega_a = 0{,}42748$	$Z_c - \Omega_b = Z_c - 0{,}08664$	$-(\Omega_b/2)^2 = -0{,}0018766$	$Z_c + \Omega_b/2 = Z_c + 0{,}04332$
Peng-Robinson [10]	$\Omega_a = 0{,}457236$	$Z_c - \Omega_b = Z_c - 0{,}0778$	$-2\Omega_b^2 = -0{,}0121057$	$Z_c + \Omega_b = Z_c + 0{,}0778$
Schmidt-Wenzel [11]	$\Omega_a = [1 - \zeta_c(1 - \beta_c)]^3$	$Z_c - \Omega_b = Z_c - \beta_c\zeta_c$	$(w - u^2/4)\,\Omega_b^2 = (w - u^2/4)\,(\beta_c\zeta_c)^2$	$Z_c + (u/2)\,\Omega_b = Z_c + (u/2)\,\beta_c\zeta_c$
Usdin-McAuliffe [12]	$\Omega_a = \zeta_c^3/(\beta_c + 3\zeta_c - 1)$	$Z_c - \Omega_b = Z_c - (\beta_c + 3\zeta_c - 1)$	$-(\Omega_d/2)^2 = -(\beta_c/2)^2$	$Z_c + \Omega_d/2 = Z_c + \beta_c/2$
Martin [5]	$\Omega_a = 27/64 = 0{,}421875$	$Z_c - \Omega_b = Z_c - tP_c/(RT_c)$	0	$Z_c + \Omega_d = Z_c + 0{,}125 - tPc/(RT_c)$
Ecuația (1)	$\Omega_a = (\alpha_c - 1)^3/(\alpha_c + m)^3$	$Z_c - \Omega_b = (1 + m)/(\alpha_c + m)$	$\Omega_e = (\alpha_c - 1)^2 \cdot (3m + 4 - \alpha_c)/4/(\alpha_c + m)^3$	$Z_c - \Omega_d = (\alpha_c - 1)/2/(\alpha_c + m)$

Constantele corespunzătoare ecuației (3) sînt:

$$A = A'\,Z_c^2 = \Omega_a = 27/64$$

$$B = (1 - B')\,Z_c = Z_c - \Omega_b = Z_c - tP_c/(RT_c) \qquad (65)$$

$$C = 0$$

$$D = (1 - D')\,Z_c = Z_c + \Omega_d = Z_c + 1/8 - tP_c/(RT_c)$$

Discuție

Pentru o serie de ecuații cubice de tip van der Waals s-a demonstrat aici că forma (1) și cele derivate (2, 3, 10) sînt generalizări. Prin restricții corespunzătoare impuse seturilor de constante *a*, *b*, *c*, *d*, *A'*, *B'*, *C'*, *D'*, respectiv *A*, *B*, *C*, *D* din ecuația generală de stare (1—3) rezultă ecuațiile cubice din literatură. În tabelul 1, sînt prezentate sinoptic relațiile de legătură între diferitele forme prin intermediul constantelor *A*, *B*, *C*, *D* din ecuația generală (3). Relații de legătură similare se obțin prin intermediul constantelor *A'*, *B'*, *C'*, *D'* considerînd expresiile (6), sau pe baza constantelor *a*, *b*, *c*, *d* cu expresiile (8, 9, 16).

Generalizarea prezentată permite unele observații în legătură cu diferitele forme cubice de tip van der Waals din literatură. Astfel, se remarcă faptul că pentru unele forme, constantele *A*, *C* au aceleași valori pentru toate substanțele (van der Waals, Redlich-Kwong, Peng-Robinson și Martin).

Este necesar un studiu al unui număr important de substanțe, pentru a se evidenția corelațiile între diferite forme și eventualele avantaje sau limitări ale unei ecuații în raport cu celelalte.

Pentru o utilizare imediată, legăturile din tabelul 1 pot servi la particularizarea unor expresii generale prezentate în lucrările anterioare [3]. Astfel, introducînd în ecuațiile (16) și (25) din lucrarea [3, I] expresii pentru constantele *A*, *B*, *C*, *D* sau respectiv *a*, *b*, *c*, *d*, se obțin relațiile corespunzătoare formelor din literatură. Se poate folosi astfel un program de calculator general pentru calcule de tip „flash", „bubble-P" etc., pentru orice ecuație de stare, introducînd numai relațiile de corespondență din tabelul 1. Pentru alte numeroase forme cubice prezentate în literatură (revăzute de exemplu în [14, 15]) se pot obține fără dificultăți relațiile de legătură corespunzătoare.

Bibliografie

1. HIMPAN, J., Monatsh. Chem. **84**, 1953, p. 787; **86**, 1955, p. 289.
2. GEANĂ, D., Bulet. Inst. Politehnic, București, ser. Chimie-Metalurgie, XLI, nr. 4, 1979, p. 67.
3. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), 37, nr. 5, 1986, p. 303; **37**, nr. 11, 1986, p. 951.
4. MARTIN, J. J., Ind. Eng. Chem., **59** nr. 12, 1967, p. 34.
5. MARTIN, J. J., Ind. Eng. Chem. Fundam., **18**, 1979, p. 81.
6. VAN DER WAALS, J. D., Doctoral Dissertation, Leiden, Holland, 1873.
7. REDLICH, O., și KWONG, J.N.S., Chem. Rev., 44, 1949, p. 233.
8. SOAVE, G., Chem. Eng. Sci., **27**, 1972, p. 1197.
9. WILSON, G. M., Adv. Cryog. Eng., **9**, 1964, p. 168; **11** 1966, p. 392.
10. PENG, D. Y. și ROBINSON, D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 1976, p. 59.
11. SCHMIDT, G. și WENZEL, H., Chem. Eng. Sci., 35, 1980, p. 1503.
12. USDIN, E. și McAULIFFE, J. C., Chem. Eng. Sci., **31**, 1976, p. 1077.
13. FULLER, G. G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 1976, p. 254.
14. ABBOTT, M. M., Adv. in Chem. Series, **182**, 1979, p. 47.
15. VIDAL, J., Fluid Phase Equil, **13**, 1983, p. 15.

Intrat în redacție: 7.V.1987

ION SEBE
ALINA COLȚATU

Pigmenți azoici benzimidazolici

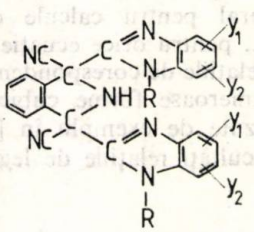
C.Z.: 667.622.3

În lucrare se prezintă sinteza și verificarea structurii prin spectre în IR a zece noi pigmenți azoici benzimidazolici rezultați prin cuplarea sării de diazoniu a 5-amino-2-metilbenzimidazolului cu β-naftol, acid 2-hidroxi-3-naftoic și arilide ale acestuia. Cu pigmenții obținuți s-au vopsit în masă folii de PVC obținîndu-se rezultate bune.

The paper presents the synthesis and the testing by means of IR spectra of ten new benzimidazole azoic pigments obtained by the reaction of the diazonium salt of the 5-amino-2-methylbenzimidazole with β-naphthol, 2-hydroxy-3-naphtoic acid and its arylides. The obtained pigments were used to the bulk dyeing of PVC foils with good results.

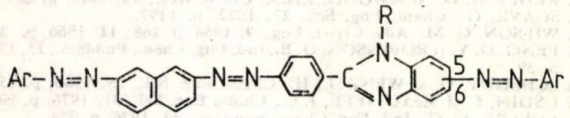
В работе представлены синтез и проверка структуры ИК спектрами десяти новых бензимидазольных азо-пигментов, образующихся соединением диазониевой соли 5-амино-2-метилбензимидазола с β-нафтолом, 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой и ее арилидами. Полученными пигментами были окрашены в массе пленки из ПВХ с хорошими результатами.

Benzimidazolul și derivații săi sînt utilizați la obținerea unor coloranți de formă generală (I), care pot fi folosiți pentru colorarea maselor termoplastice [1]:



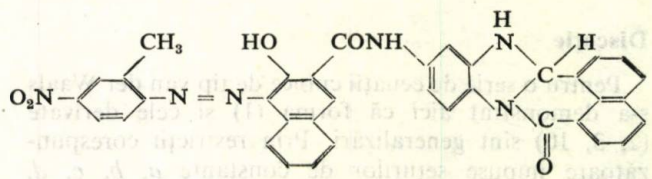
(I)

sau la obținerea de coloranți trisazoici, solubili, cu formula generală (II) [2]:



(II)

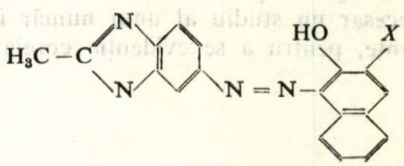
Literatura de specialitate arată folosirea 5-amino-2-metilbenzimidazolului la obținerea colorantului (III) prin condensarea anhidridei naftalice cu 3, 4-diaminonitrobenzen, reducere cu Ni-Ry și condensare cu sarea monosodică a acidului 2-hidroxi-3-naftoic:



(III)

în prezența PCl_3, în xilen, și cuplare cu 4-nitro-2-metilanilină diazotată [3]. Colorantul este folosit cu rezultate bune la colorarea cernelurilor tipografice, a lacurilor nitrocelulozice și a rășinilor alchilice.

În lucrare se propune obținerea unor pigmenți de formulă generală (IV și (V), cu structură benzimidazolică, prin cuplarea sării de diazoniu a 5-amino-2-metilbenzimidazolului cu β-naftol, acid β-hidroxinaftoic, naftol AS, naftol AS-D, naftol AS-LC, naftol ITR, naftol AS-SW și trei naftoli ce conțin grupări sulfonamidice [4]:



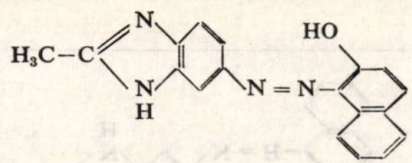
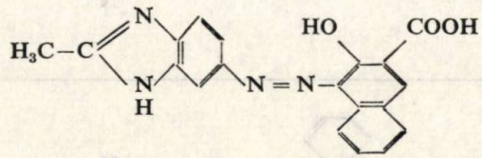
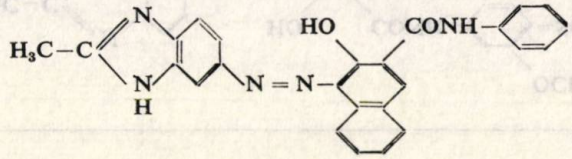
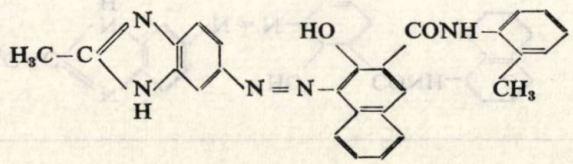
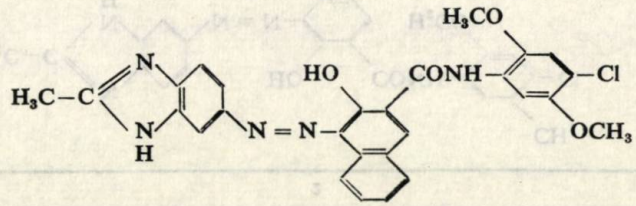
(IV)

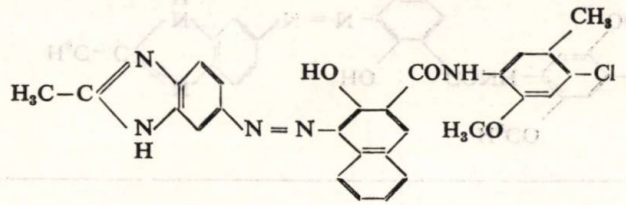
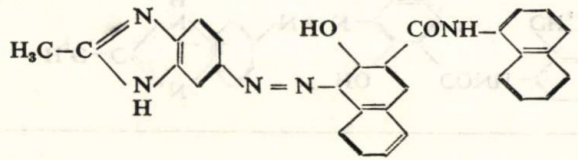
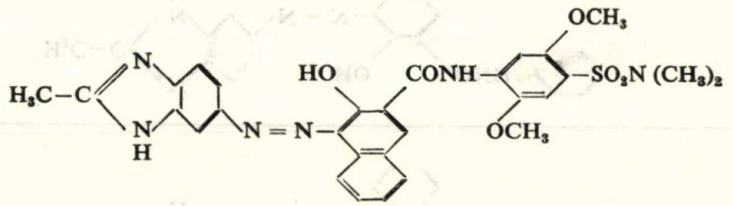
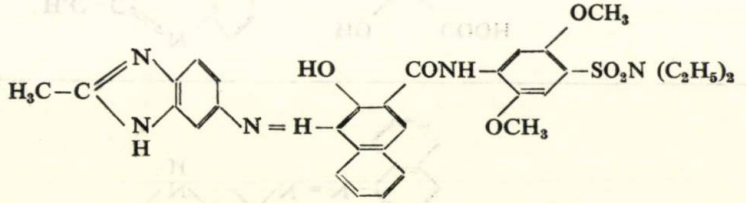
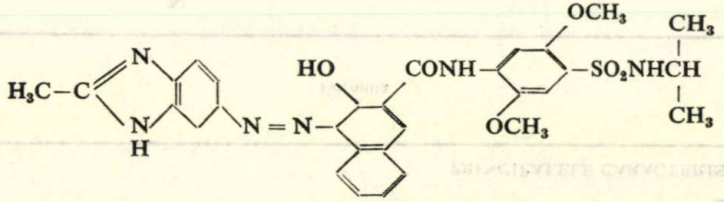
(IV_1): $X = H$
(IV_2): $X = COOH$

Dr. chim. ION SEBE și ing. ALINA COLȚATU, Institutul Politehnic – București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR (IV) și (V)

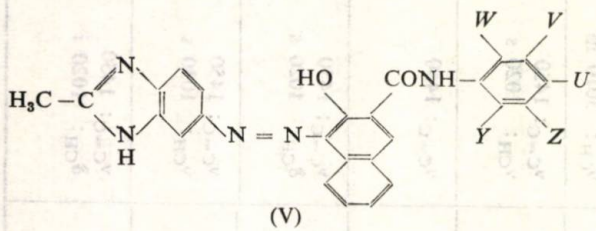
Nr.	Formula	Timp de cuplare, min	Temperatura de cuplare, °C	Culoare pigment	Randament, %	Solubilitate
(IV_1)		20	5–10	maro-roșcat	95	Acid acetic glacial, foarte puțin în $CHCl_3$, insolubil în apă
(IV_2)		30	5–10	maro-roșcat	94,7	Foarte puțin în CH_3COOH, sol. în Py, insolubil în apă și $CHCl_3$
(V_1)		40	0–5	maro	91,3	Solubil în CH_3COOH glacial, f. puțin în $CHCl_3$, insolubil în apă
(V_2)		25	0–5	grena-roșcat	86,9	Idem
(V_3)		30	0–5	maro	94	Idem

1	2	3	4	5	6	7
(V_4)		30	0—5	roşu-cărămiziu	94,5	Solubil în Py, f. puţin sol. în CH_3COOH glacial, insolubil în apă şi $CHCl_3$
(V_5)		25	0—5	roşu	97	Solubil în CH_3COOH glacial, f. puţin solubil în $CHCl_3$, insolubil în H_2O
(V_6)		50	70—80	vişiniu	94,4	Solubil în Py, parţial solubil în CH_3COOH glacial, insolubil în H_2O şi $CHCl_3$
(V_7)		65	70—80	maro	85,5	Idem
(V_8)		50	70—80	grena-violaceu	95,6	Idem

Tabelul 2

PRINCIPALELE FRECVENȚE DE VIBRAȚIE ÎN IR ALE PIGMENȚILOR IV ȘI V

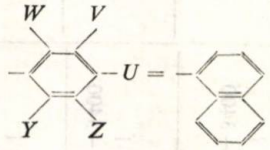
Pigment	Inelul benzimidazolic, cm^{-1}	CH_3, cm^{-1}	—CONH, cm^{-1}	CH_3—O—C, cm^{-1}	Cl, cm^{-1}	SO_2NR_2, cm^{-1}	C—OH, cm^{-1}	—COOH, cm^{-1}	Nucleu aromatic cm^{-1}
(IV_1)	ν: 1622 ν: 1591 ν: 820	ν_{as}: 2960 i ν_{sim}: 2873 m δ: 1380 m ρ: 1045 s	$\nu_{C=O}$: 1655 i δ_{NH}: 1550 i ν_{C-N}: 1300 m	—	—	—	ν: 1140 i ν: 3200—3400	ν: 3200—3400	$\nu_{C=C}$: 1450 ν_{CH}: 1225s
(IV_2)	ν: 1621 ν: 1590 ν: 822	ν_{as}: 2962 i δ_{as}: 1460 m ρ: 1020 s	$\nu_{C=O}$: 1654 i δ_{NH}: 1550 i ν_{C-N}: 1300 m	—	—	—	ν: 1145 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1453 ν_{CH}: 1200 s
(V_1)	ν: 1622 ν: 1592 ν: 825	ν_{as}: 2967 i δ_{as}: 1463 m ρ: 1010 s	$\nu_{C=O}$: 1655 i δ_{NH}: 1551 i ν_{C-N}: 1302 m	—	—	—	ν: 1210 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450 δ_{CH}: 990 s
(V_2)	ν: 1622 ν: 1591 ν: 824	δ_{sim}: 1380 m ρ: 1045 s	$\nu_{C=O}$: 1653 i δ_{CN}: 1550 i ν_{C-N}: 1300 m	—	—	—	ν: 1210 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450 δ_{CH}: 1000 ν_{CH}: 3010 m
(V_3)	ν: 1622 ν: 1591 ν: 830	ν_{as}: 2965 i δ_{sim}: 1380 m 1045 s	$\nu_{C=O}$: 1650 i δ_{NH}: 1552 i ν_{C-N}: 1300 m	ν_{as}: 1275 fi ν_{sim}: 1070 i	ν: 600	—	ν: 1150 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450 δ_{CH}: 1020 s ν_{CH}: 3010 m
(V_4)	ν: 1622 ν: 1590 ν: 826	ν_{as}: 2962 i δ_{sim}: 1380 m ρ: 1055 s	$\nu_{C=O}$: 1650 i δ_{NH}: 1550 i ν_{C-N}: 1300 m	ν_{as}: 1250 fi ν_{sim} 1050 i	ν: 600	—	ν: 1190 i	—	$\nu_{C=C}$: 1450 ν_{CH}: 1020 s
(V_5)	ν: 1622 ν: 1591 ν: 825	ν_{as}: 2962 i δ_{sim}: 1380 m 1055 s	$\nu_{C=O}$: 1650 i δ_{NH}: 1550 i ν_{C-N}: 1300 m	—	—	—	ν: 1210 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450
(V_6)	ν: 1622 ν: 1593 ν: 827	ν_{as}: 2960 i δ_{sim}: 1380 m ρ: 1030 s	$\nu_{C=O}$: 1650 i δ_{NH}: 1552 i ν_{C-N}: 1302 m	ν_{as}: 1265 fi ν_{sim}: 1060 i	—	ν_{SO_2} as: 1330 fi ν_{SO_2} sim: 1140 fi	ν: 1210 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450 δ_{CH}: 1020 s
(V_7)	ν: 1622 ν: 1591 ν: 825	ν_{as}: 2963 i δ_{sim}: 1380 m ρ: 1040 s	$\nu_{C=O}$: 1650 i δ_{NH}: 1551 i ν_{C-N}: 1300 m	ν_{as}: 1265 fi ν_{sim}: 1060 i	—	ν_{SO_2} as: 1335 fi ν_{SO_2} sim: 1145 fi	ν: 1210 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450 ν_{CH}: 1030 s
(V_8)	ν: 1622 ν: 1591 ν: 823	ν_{as}: 2960 i δ_{sim} 1380 m ρ: 1045 s	$\nu_{C=O}$: 1650 i ν_{NH}: 1550 i ν_{C-N}: 1301 m	ν_{as}: 1265 fi ν_{sim}: 1060 i	—	ν_{SO_2} as: 1333 fi ν_{SO_2} sim: 1142 fi	ν: 1210 i ν: 3200—3400	—	$\nu_{C=C}$: 1450 δ_{CH}: 1020 i



(V)

(V_1): $Y = Z = U = V = W$
(V_2): $Y = CH_3$, $Z = U = V = W = H$
(V_3): $Y = V = H$, $Z = W = OCH_3$, $U = Cl$
(V_4): $Y = OCH_3$, $Z = W = H$, $U = Cl$, $V = CH_3$

(V_5):



(V_6): $Y = V = OCH_3$, $Z = W = H$, $U = SO_2N(CH_3)_2$
(V_7): $Y = V = OCH_3$, $Z = W = H$,
$U = SO_2N(CH_2CH_3)_2$
(V_8): $Y = V = OCH_3$, $Z = W = H$,
$U = SO_2N(I-Pr)_2$

I. Partea experimentală

1. *Diazotarea 5-amino-2-metilbenzimidazolului.* Se prepară o soluţie de 1,114 g (0,052 moli) 5-amino-2-metilbenzimidazol diclorhidrat în 10 ml apă şi se răceşte la 0—5°C. Se adaugă peste această soluţie, în picătură, cu agitare, timp de 30 min, o soluţie de 0,43 g (0,006 moli) nitrit de sodiu în 17 ml apă, răcită, de asemenea, la 0—5°C. Se verifică sfîrşitul reacţiei cu hîrtie iodamidonată. Soluţia de sare de diazoniu se foloseşte la cuplare.

2. *Cuplarea sării de diazoniu a 5-amino-2-metilbenzimidazolului cu β-naftol, acid 2-hidroxi-3-naftoic, naftol AS, naftol AS-D, naftol AS-LC, naftol ITR şi naftol AS-SW*

Se dizolvă, prin încălzire la 60—70°C, 0,0052 moli componentă de cuplare în 20 ml soluţie de hidroxid de sodiu 10%. Soluţia astfel obţinută se răceşte la 0—5°C. În această soluţie se introduce, sub agitare, timp de 20—40 min. soluţia sării de diazoniu. Reacţia se definitivează timp de 40—60 min. la 15—20°C. Precipitatul format se filtrează şi se spală pînă la neutru. Se usucă la 80—100°C. Principalele caracteristici ale coloranţilor şi principalii parametri de reacţie sînt daţi în tabelul 1.

3. *Cuplarea sării de diazoniu a 5-amino-2-metilbenzimidazolului cu arilidele acidului 2-hidroxi-3-naftoic obţinute din clorura acidă a acestuia şi 2,5-dimetoxi-4-NN-dimetilsulfsulfonilaminoanilină, 2,5-dimetoxi-4-N, N-dietilsulfonilaminoanilină şi 2,5-dimetoxi-4-NN'-dimetilsulfonilaminoanilină*

Se dizolvă 0,0052 moli arilidă a acidului 2-hidroxi-3-naftoic în 20 ml soluţie de NaOH 30%, la care se adaugă şi cîteva picături de Romopal 3%, la 90°C. Se răceşte la temperatura camerei şi se adaugă acid acetic astfel încît *p*H-ul să fie 5,5—6,2.

Se încălzeşte la temperatura de cuplare (tabelul 1) şi se adaugă în porţii amina diazotată. Între două adăugări de sare de diazoniu se verifică sfîrşitul cuplării şi, în final, se lasă la perfectare 50—60 min. Se verifică permanent *p*H-ul şi se menţine la valorile 5, 5—6,2 prin adăugare de acetat de sodiu. Se filtrează precipitatul format, se spală pînă la neutru şi se usucă la 90—100°C.

Principalele caracteristici şi principalii parametri ai reacţiei de cuplare sînt daţi în tabelul 1.

II. Rezultate şi interpretarea lor

Puritatea pigmenţilor sintetizaţi a fost verificată prin cromatografie în sistem ascendent, folosind hîrtie Whattmann impregnată cu α-bromnaftalină. Eluentul folosit este un amestec cu compoziţie procentuală volumetrică 80% acid acetic glacial şi 20% cloroform. Pigmenţii (IV_1), (V_1), (V_2), (V_3), V_5) au fost solubilizaţi în acid acetic glacial, iar pigmenţii (IV_2), (V_4), (V_6), (V_7), (V_8) în piridină. Cromatogramele indică prezenţa a cîte unui singur component. Structura pigmenţilor (IV) şi (V) a fost verificată prin spectre în IR, efectuate în pastilă de KBr cu un spectrometru Specord 75/R Carl Zeiss Jena. Principalele grupe funcţionale din moleculele acestora sînt puse în evidenţă prin benzi de absorbţie corespunzătoare cu datele din literatură [5]. Astfel, benzile caracteristice nucleului benzimidazolic prezent în toţi pigmenţii apar la 1 622 şi 1 591 cm^{-1}. Banda de la 1 591 cm^{-1} este intensă, datorită conjugării nucleului benzenic cu ciclul imidazolic. Banda intensă de la 1 380 cm^{-1} se poate atribui substituţiei în poziţia 2 a nucleului imidazolic, cu grupa metil. De asemenea, benzile de la 820—830 cm^{-1} pot fi atribuite nucleului benzenic, dar şi celui heterociclic.

Grupa amidică prezentă în toţi pigmenţii de formulă (V) a fost identificată prin absorbţia intensă de la 1 650—1 655 cm^{-1} (vibraţia C=O întindere) şi prin cele două benzi de la 1 550 cm^{-1} intensă (banda amidă II) şi 1 300 cm^{-1} medie (banda amidă III). Grupa OH fenolic apare în toţi pigmenţii la frecvenţe cuprinse între 1 140 şi 1 210 cm^{-1}. Maximele de absorbţie ale celorlalte grupe funcţionale sînt date în tabelul 2.

Calităţile tinctoriale ale pigmenţilor (IV) şi (V) au fost verificate prin vopsirea în masă a policlorurii de vinil, introducîndu-se în receptura de fabricare a foliilor plastifiate din PVC. Prin vălţuirea timp de 3, 6, 9, 20 min şi la temperaturi cuprinse între 160 şi 170°C, s-a observat o bună stabilitate la migrare în timp. Vopsirile sînt uniforme, cu bune rezistenţe la lumină.

III. Concluzii

Au fost sintetizaţi 10 noi pigmenţi azoici, utilizînd drept componentă de diazotare 5-amino-2-metilbenzimidazolul, iar componente de cuplare β-naftol, acid 2-hidroxi-3-naftoic şi arilide ale acestuia. Structura pigmenţilor a fost verificată prin spectroscopie în IR, iar calităţile tinctoriale prin vopsirea în masă a foliilor de policlorură de vinil, care au arătat posibilitatea aplicării lor în practică.

Bibliografie

1. TALATY, C. N., ZENKER, N., CALLERY, P. S. J. Heterocycl. Chem. 13, nr. 5, 1976, p. 1 121.
2. BAUER, W., KRUSCHE, E. şi RIBKA, I. Brevet R.F.G. nr. 1470483, 1977.
3. GRUNDMAN, C. şi KRENTZBERGER, A. J. Am. Chem. Science, 77, 1955, p. 6 559.
4. SEBE, I. şi IONESCU, D. Rev. Chim., 35, nr. 5, 1984, p. 395.
5. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

Intrat în redacţie: 16.II.1987

CONSTANTIN BUDEANU
GEORGETA RUSU
CONSTANTIN NISTOR

Sinteza unor derivaţi de tip amidic, ai acidului benzimidazolil-2′-mercaptoacetic şi testarea activităţii citostatice

C.Z.: 615.7:547.785.5

În scopul obţinerii unor noi substanţe cu acţiune citostatică, s-au realizat compuşi amidici, derivaţi ai acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic. Prin grefarea grupării di-(betacloretil)-aminice pe moleculele a doi dintre compuşii amidici obţinuţi s-au realizat doi derivaţi azotiperitici. S-au înregistrat spectrele în IR care au confirmat structura noilor compuşi. S-a efectuat testarea acţiunii citostatice pe tumori experimentale, compuşii inhibînd proliferarea tumorilor.

Amidic compounds, derivatives of the benzimidazolyl-2-mercapto-acetic acid were obtained in order to get new cytostatic substances. Two azotyperitic derivatives were obtained by the grafting of the di-(beta-chloroethyl)-amine group on molecules of two of the amidic compounds. The IR spectra were registered which confirmed the structure of the new compounds. The cytostatic activity was tested on experimental tumours and the compounds inhibited their proliferation.

С целью получения новых веществ с цитостатическим действием были синтезированы амидные соединения, производные бензимидазолил-2-меркапто-уксусной кислоты. Прививкой группировки ди-(бета-хлорэтил)-аминовой на молекулы двух из полученных амидных соединений синтезировались два азотиперитные производные. Были сняты ИК спектры, которые подтвердили структуру новых соединений. При испытании цитостатического действия на экспериментальных опухолях соединения ингибировали размножение последних.

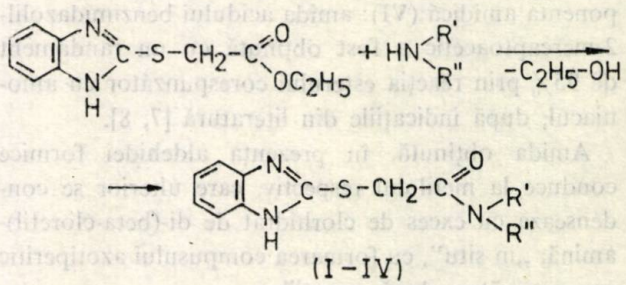
Cercetările anterioare întreprinse în seria derivaţilor de 2-mercaptobenzimidazol au condus la compuşi cu importante însuşiri biologice: mitodepresivă, antimicrobiană antifungică antilevurică [1—4].

Avînd în vedere rezultatele obţinute, s-a studiat obţinerea, în continuare, a compuşilor amidici, derivaţi ai acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic; interesul pentru acest tip de compuşi este justificat prin importanţa pe care o manifestă resturile amidice, în general, în substanţe medicamentoase citostatice, tuberculostatice, hipnotice, anestezice etc.

Partea experimentală

La obţinerea compuşilor de tip amidic s-a utilizat ca intermediar esterul etilic al acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic [1], care a fost supus unei reacţii de condensare cu diverse amine (monoetanolaminai dietanolamina, dietilamina, *n*-butilamina), obţinînd seria corespunzătoare de amide, conform reacţiei. (I—IV).

Reacţia a fost condusă prin refluxarea amestecului componentelor menţionate, timp de 1,5—2,5 h, în mediu de dioxan anhidru (într-o variantă s-a utilizat un amestec de alcool etilic absolut şi eter etilic absolut) [5]. Confirmarea structurii chimice s-a făcut prin analiză spectrală în IR.



(I—IV)

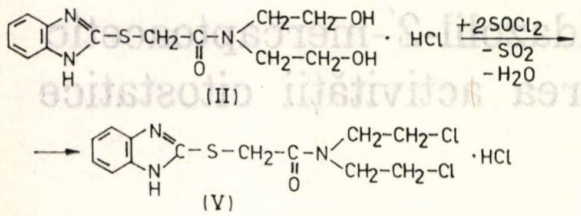
I R′=H; R″: —CH_2—CH_2—OH
II R′=R″: —CH_2—CH_2—OH
III R′=H; R″: —$C(CH_3)_3$
IV R′=H; R″: —$(CH_2)_3$—CH_3

În continuarea cercetărilor, s-a realizat grefarea grupării azotiperitice pe moleculele unor derivaţi amidici ai acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic, în scopul obţinerii de substanţe alchilante-azotiperite, care să fie testate din punctul de vedere al activităţii citostatice. Studiul s-a bazat pe ideea generală de realizare a preparatelor antitumorale prin adăugarea la diverşi metaboliţi de grupe citotoxice [6, 7].

S-a efectuat reacţia de transformare a bis-(beta-hidroxietil)-amidei acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic (II) în compusul azotiperitic respectiv (V). Reacţia a avut loc în soluţie cloroformică, prin refluxare, timp de 4,5 h, după care reziduul a fost reluat cu acetonă anhidră pînă la solvire completă; după concentrarea soluţiei acetonice, a fost separat

Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. GEORGETA RUSU, Institutul de Medicină şi Farmacie— Iaşi.. Facultatea de Stomatologie — Farmacie. Napoca
Dr. farm. CONSTANTIN NISTOR, Institutul de Oncologie, Cluj-

clorhidratul de di-(2-cloretil)-amidă a acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic, prin adăugare de eter etilic anhidru (reacţia II—V).



Analize pentru:

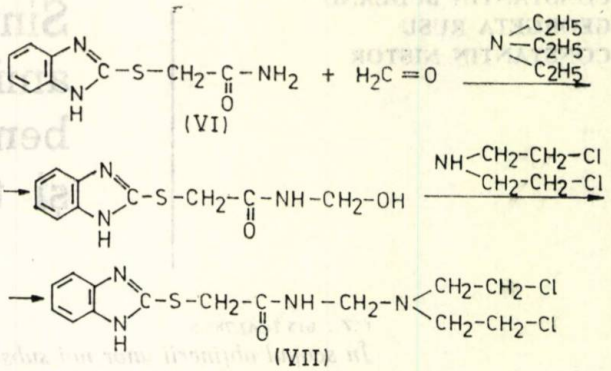
$C_{13}H_{15}Cl_2N_3OS.HCl$ gr. mol. = 368,75

calculat	C%	42,34	H% 4,37	N%	11,39
găsit		42,16	4,35		11,18

Structura compusului (V) a fost confirmată prin spectrul de absorbţie în IR. Din spectrofotogramă se constată un maximum de absorbţie la 1 650 cm^{-1}, caracteristic benzii amidă I; la 1 530 cm^{-1} este situată banda amidă II; în domeniul 755 cm^{-1} se află banda care se atribuie legăturilor de valenţă C—Cl din gruparea di-(beta-cloretil)-aminică.

Un alt compus azotiperitic din seria 2-mercaptobenzimidazolului a fost di-(beta-cloretil)-aminometilamida acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic (VII), realizat în scopul stabilirii unor relaţii între structură şi acţiune citostatică. Pentru aceasta s-a efectuat reacţia de condensare de tip Mannich între componenta amidică (VI), aldehidă formică şi di-(beta-cloretil)-amină drept componentă aminică. Componenta amidică (VI): amida acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic a fost obţinută cu un randament de 95% prin reacţia esterului corespunzător cu amoniacul, după indicaţiile din literatură [7, 8].

Amida obţinută, în prezenţa aldehidei formice conduce la metilolul respectiv, care ulterior se condensează cu exces de clorhidrat de di-(beta-cloretil)-amină, „in situ", cu formarea compusului azotiperitic corespunzător după reacţiile:



Analize pentru: $C_{14}H_{18}Cl_2N_4OS$ gr.mol. = 361,29

calculat	C%	46,54	H% 5,02	N%	15,50
găsit		46,45	4,93		15,69

Structura sa a fost confirmată prin analiză spectrală în IR. În figura 1 se prezintă spectrofotograma compusului (VII), din care reies benzile de absorbţie caracteristice grupărilor funcţionale din molecula respectivă.

Testarea acţiunii biologice. Discuţia rezultatelor

Compuşii amidici obţinuţi au fost supuşi testării acţiunii mitodepresive [9], pe meristeme radiculare de *Lepidiumm sativum L.*. Rezultatele testării sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

INHIBIŢIA, %, PREZENTATĂ DE UNII COMPUŞI AMIDICI AI ACIDULUI BENZIMIDAZOLIL-2-MERCAPTOACETIC, ASUPRA CREŞTERII MERISTEMELOR RADICULARE DE *LEPIDIUMM SATIVUM L*

Nr. comp.	I, %, mg/ml				
	3,3	1,6	0,8	0,4	0,2
III	79	65	60	56	55
IV	55	52	50	42	37
V	88	85	80	76	71
VI	73	60	57	53	50
VII	82	77	70	66	63

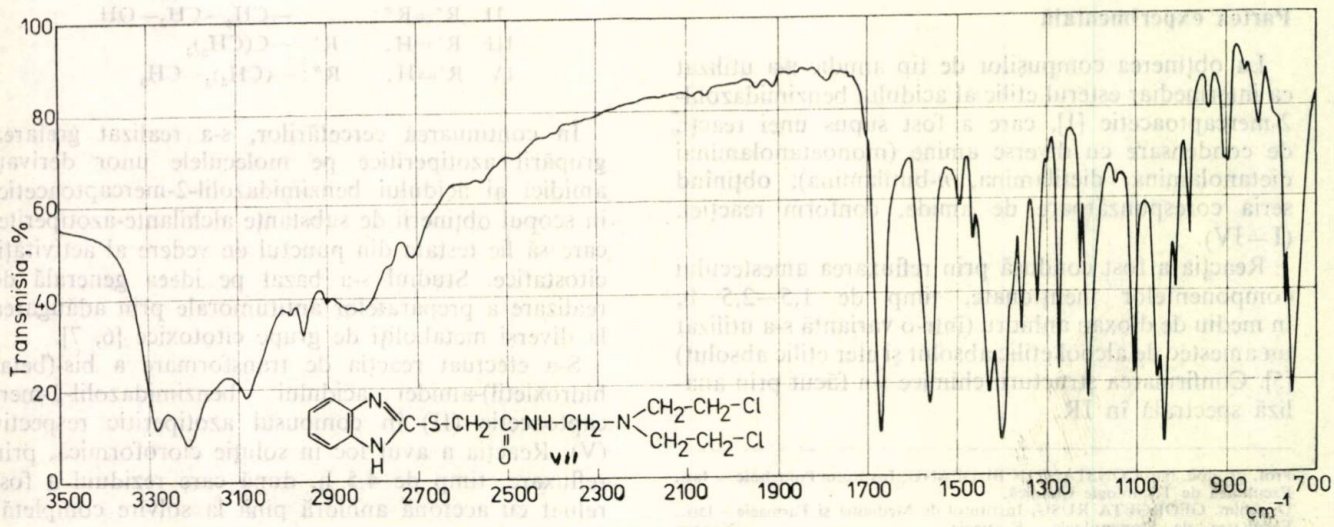


Fig. 1. Spectrofotograma compusului VII.

După cum se observă din tabelul 1, valorile inhibiției sînt de peste 50% pentru majoritatea concentrațiilor. Efect mitodepresiv maxim au manifestat compușii azotiperitici (V) și (VIII). Se poate constata interesul crescut pe care-l prezintă acești compuși pentru cercetarea ulterioară pe celula animală.

Pentru testarea activității citostatice, au fost utilizate două tumori experimentale: *Ascita Ehrlich* și *Carcinosarcom Walker* 256 [8]. Substanțele au fost administrate în suspensii în metilceluloză la șoareci și șobolani Wistar. În tabelul 2, sînt prezentate valorile inhibiției exercitate.

Tabelul 2

INHIBIȚIA, %, PREZENTATĂ DE UNII DERIVAȚI AMIDICI AI ACIDULUI BENZIMIDAZOLIL-2-MERCAPTOACETIC ASUPRA UNOR TUMORI EXPERIMENTALE

Nr. comp.	I, %, mg/ml					
	Ascita Ehrlich			*Carcinosarcom Walker* 256		
	400	200	40	400	200	40
III	20	15	10	6	0	0
IV	28	18	13	15	10	0
V	49	30	28	30	21	17
VI	40	25	15	29	21	16
VII	55	39	29	49	34	18

După cum se constată din tabelul 2, cele mai mari valori inhibitorii le prezintă compușii azotiperitici.

Concluzii

Au fost sintetizați opt compuși amidici, derivați ai acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic, dintre care șapte nu sînt citați în literatura de specialitate consultată.

Prin grefarea grupării di-(beta-cloretil)-aminice pe moleculele a doi dintre compușii amidici s-au realizat doi derivați azotiperitici.

Confirmarea structurii chimice s-a făcut prin analiză spectrală în IR, care a pus în evidență benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor prezente în moleculă.

Compușii obținuți au fost cercetați din punctul de vedere al acțiunii mitodepresive, ei exercitînd un efect inhibitor mai mare de 50%, ceea ce a permis trecerea lor în etapa superioară de screening antitumoral.

S-a efectuat testarea acțiunii citostatice pe tumori experimentale, compușii dovedind activitate de inhibare a acestor tumori.

Bibliografie

1. BUDEANU, C. H., RUSU, G., COJOCARU, Z. și NISTOR, C., Rev. Med. Chir. **80**, nr. 4, 1976, p. 605.
2. BUDEANU, C. H., RUSU, G., COJOCARU, Z. și NISTOR, C., Bul. Inst. Pol. Iași, **32**, S. chim., fasc. 3—4, 1976, p. 64.
3. BUDEANU, C. H., RUSU, G., COJOCARU, Z. și RUSAN, M., Rev. Chim. (București), **29**, nr. 12, 1978, p. 1148.
4. CLARKSON, R. si LANDQUIST, J. K. J. Chem. Soc., **24**, 1967, p. 2700.
5. RUSSO, F. și GHALARDONI, N. Boll. Chim. Farm, **105**, 1966, p. 911.
6. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Al. I. Cuza, Iași, s. chim. **15**, ,fasc. 1, 1969, p. 61.
7. STEPANYAN, G. N., MARGARYAN, S. S. și IRADYAN, A. A. Him. Farm. j. **2**, 1981, p. 24.
8. VAN ALLAN, J. A., J. Org. Chem. **21**, 1956, p. 24.
9. RUSU, G., Teză de doctorat. I. P. Iași, 1978.

Intrat în redacție: 26.XII.1986

cronică

Organizarea și modernizarea proceselor de producție

Gheorghe Gheorghiu-Dej, 17—18 noiembrie, 1987

În cadrul săptămînii creației tehnico-științifice, în cinstea Conferinței Naționale a P.C.R. și a celei de-a 40-a aniversări a proclamării R.S.R. Comisia inginerilor și tehnicienilor din cadrul Combinatului Petrochimic-Brazi și a Institutului de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București, a organizat în orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej o consfătuire tehnică cu tema: ,,Organizarea și modernizarea proceselor de producție".

Consfătuirea a reunit specialiști care își desfășoară activitatea în proiectare, cercetare și producție. Cu această ocazie s-au prezentat 35 de referate din care 18 sub formă de postere.

Referatele au fost prezentate în cadrul a două secțiuni: chimie și petrochimie. În cadrul primei secțiuni se menționează: ,,Metode și practici inginerești pentru modernizarea instalațiilor de C. Cîrloganu; și ,,Un concept al sistemului de transfer termic flexibil, de L. Badea de la I.I.T.P.I.C. — București; ,,Optimizarea procesului de polimerizare în flux continuu a clorurii de vinil în regim de subsaturație, pentru obținerea PVC-2 pentru paste" de V. Butucea și colaboratorii de la ICECHIM-C.C.M.P. — București; ,,Unele aspecte privind obținerea PVC-E pentru paste, de Valentina Boiești de la ICECHIM — Laboratorul de cercetare Borzești. În cadrul acestei secțiuni s-a făcut, de asemenea, un schimb de opinii în ceea ce privește producerea și utilizarea hidrogenului electrochimic. În acest sens se menționează referatele: ,,Considerații energotehnologice privind producerea și utilizarea hidrogenului electrolitic; ,,Calitatea hidroxidului de potasiu produs în Uzina Chimică — Turda, pentru prepararea electrolitului în instalațiile de electroliză a apei, de I. Nicolae și ,,Condiții de proiectare și exploatare a construcțiilor în care sînt posibile degajări de hidrogen" de D. Manolescu și Florentina Timaru, de la I.I.T.P.I.C. — București.

În cadrul celei de-a II-a Secțiuni se menționează referatele: ,,Principalele măsuri pentru dezvoltarea și diversificarea producției interne de cauciucuri sintetice", de T. Stan și A. Breiner și ,,Direcții de modernizare a ingineriei proceselor de fabricație a polistirenului și copolimerilor stirenici", de I. Anton și C. Drăgan de la I.I.T.P.I.C. — București; ,,Contribuții privind stabilirea compoziției benzilor de cocsare întîrziată", din cadrul Rafinăriei — Borzești, în vederea valorificării superioare a acestora, lucrare realizată de un colectiv mixt de la I.C.I.T.P.R. — Ploiești cu I.T.I.M. — Cluj-Napoca și ,,Evaluarea posibilității de îmbunătățire a sistemului de schimb de căldură a produselor din cadrul instalației DPA", de V. Iacob și colaboratorii de la I.C.I.T.P.R. — Ploiești.

Prin schimbul de opinii care a avut loc între specialiști, consfătuirea a dat posibilitatea cunoașterii și rezolvării unor probleme legate de organizarea și modernizarea proceselor de producție.

NELIA MIHĂILĂ

VICTOR PĂRĂUŞANU
ILEANA PONORAN
DIONISOS XENOS

Substanţe tensioactive amino-polietoxi-nonilfenol-formaldehidice

C.Z.: 661.185

Se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse privind sinteza unor substanţe cu proprietăţi superficial active, de tip cationic, prin condensarea trimoleculară a formaldehidei cu etilenamină şi nonilfenoli etoxilaţi, cu gradul de etoxilare n = 2—10. Substanţele tensioactive sintetizate sînt analizate şi caracterizate pentru stabilirea compoziţiei şi a proprietăţilor active de suprafaţă şi precizarea domeniilor de utilizare.

The results of the experiments are presented regarding the synthesis of some substances with surface active cationic type properties, by the trimolecular condensation of the formaldehyde with ethyleneamine and ethoxylated nonylphenols of n = 2—10 ethoxylation degree. The synthesized surfactant substances are analysed and characterized in order to find out the composition and the surface active properties. The application domains are also given.

Описаны результаты работ по синтезу некоторых веществ с поверхностноактивными свойствами, катионного типа, тримолекулярной конденсацией формальдегида с этиленамином и этоксилированными нонилфенолами со степенью этоксилирования n=2—10. Синтезированные поверхностноактивные вещества были анализированы и характеризованы для определения состава и поверхностноактивных свойств и уточнения областей применения.

Pe baza datelor din literatură, care indică formaldehida ca una dintre cele mai reactive substanţe organice şi un foarte bun agent de legătură, prin condensări trimoleculare, a unei substanţe sau a două substanţe diferite, autorii şi-au propus obţinerea unor noi substanţe cu proprietăţi active de suprafaţă, care pot avea o gamă largă de utilizări în diferite domenii [1—7].

În acest sens s-a realizat o serie de sinteze cu formaldehidă, dietilamină şi un component acid, cum sînt alchilfenolii etoxilaţi, cu formarea unor componenţi de tip agenţi de suprafaţă cationici [8—9].

Materiile prime folosite sînt fie de puritate avansată, atunci cînd s-au urmărit, în special, identificarea şi analiza produselor de reacţie, fie tehnice, în cazul în care s-au vizat domeniile de utilizare şi caracterizarea globală a produselor de reacţie [10—13].

Partea experimentală

Reacţiile de condensare ternară aminoalchil-fenoli etoxilaţi-formaldehidă au fost efectuate într-o instalaţie de laborator obişnuită.

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUŞANU şi dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice — Bucureşti. Facultatea de Economia Industriei, Construcţiilor şi Transporturilor.
Dr. ing. DIONISOS XENOS, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

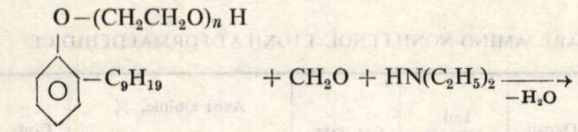
În toate sintezele, ordinea de introducere a reactanţilor a fost: componenta acidă şi formaldehida în picături, cu menţinerea unei temperaturi de 50—55°C, deoarece reacţia este puternic exotermă. După ce a fost introdusă formaldehida, s-a trecut la introducerea aminei, tot în picături şi la o temperatură de 45—50°C. În timpul acestor operaţii, încălzirea balonului de reacţie a fost oprită.

După introducerea reactanţilor, amestecul de reacţie a fost încălzit la reflux, timp de 2—5 ore, pînă la separarea apei de reacţie, diferenţiat pentru fiecare sinteză. Apa s-a îndepărtat din mediul de reacţie cu ajutorul amestecurilor azeotropice, prin distilare la 100°C sau s-a separat de componenţii rezultaţi prin decantare. Produsele de reacţie obţinute au fost uscate pe site moleculare de 4 Å.

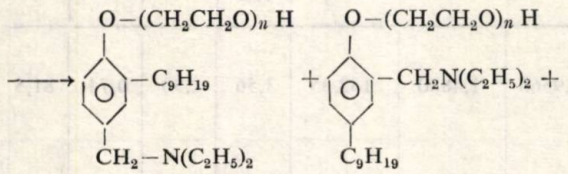
În cazul utilizării unor solvenţi în reacţie, aceştia au fost îndepărtaţi prin distilarea ulterioară a amestecului reactant.

S-a lucrat la rapoarte molare alchilfenoli:formaldehidă: amină de 1:1:1, respectiv 1:2:2, cu un mic exces de formaldehidă.

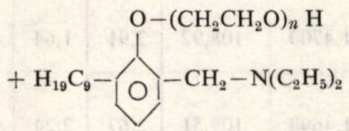
În funcţie de raportul molar alchilfenol etoxilat: formaldehidă:amină, se pot obţine compuşi monodietilaminometil sau bis-dietilaminometil substituiţi la nucleu sau poli(oxietileni)benzeni substituiţi, conform reacţiilor (sinteza 16—24):



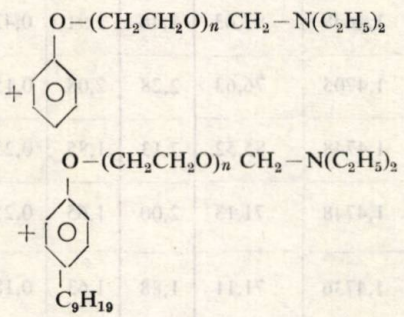
o-, *p*-nonilfenol etoxilat



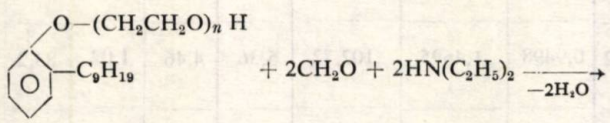
4- sau 2-dietilaminometil-2- sau 4-(nonil)-poli(oxietilen)benzeni



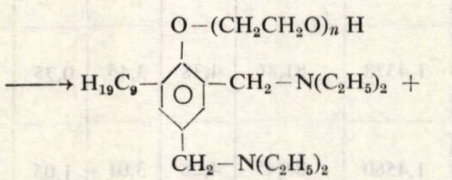
2-dietilaminometil-6-(nonil)-poli(oxietilen)benzen

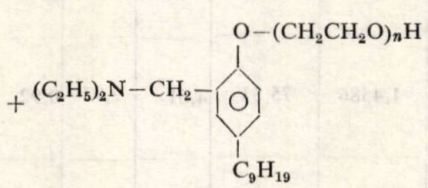


sau 2- sau 4-nonildimetilaminoetilpoli(oxietilen) benzen: (sint. 16—24).

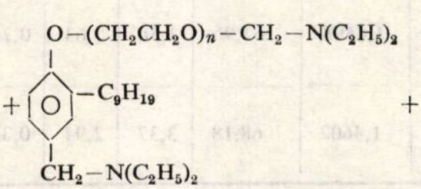


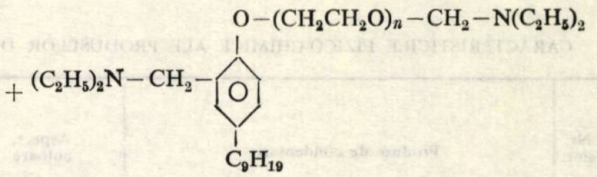
o-, *p*-nonilfenol etoxilat





2,4- sau 2,6-bis(dietilaminometil)-6- sau 4-(nonil)-poli(oxietilen)benzeni





4- sau 2-dietilaminometil-2- sau 4-(nonil)-dimetilaminometil-poli(oxietilen)benzen (sint. 25—33).

În urma acestor reacţii de condensare rezultă un amestec de produşi, existînd cel puţin doi izomeri de poziţie pentru fiecare clasă de substanţe. În afara acestor produşi se mai pot obţine şi alţi componenţi, care eventual nu includ puntea metilenică.

Rezultate şi discuţii

Caracteristicile fizico-chimice ale produselor de condensare sintetizate sînt prezentate în tabelul 1.

Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale arată că produsul de condensare este format dintr-un amestec de componenţi, pierderea în greutate începînd de la circa 70°C, cînd are loc o reacţie endotermă pînă la circa 180°C. Urmează apoi o altă reacţie, cu un uşor efect exoterm pînă la 270°C. Peste această temperatură începe descompunerea termică, pierderea în greutate la 540°C fiind de 96,9% (fig. 1).

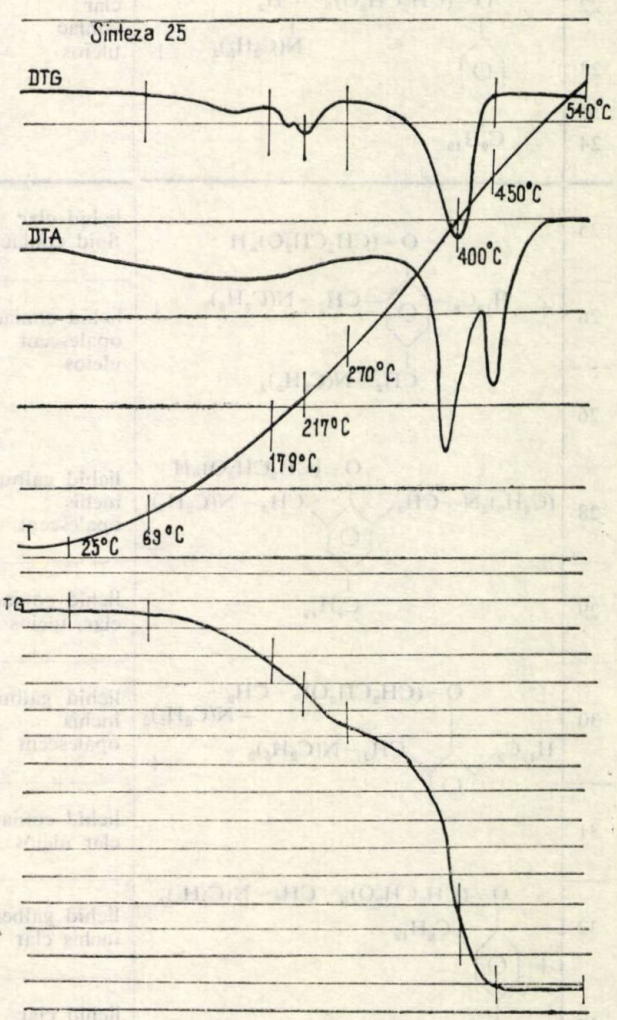
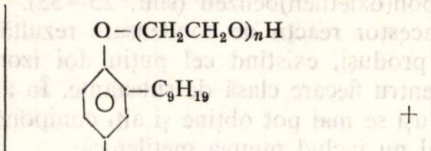
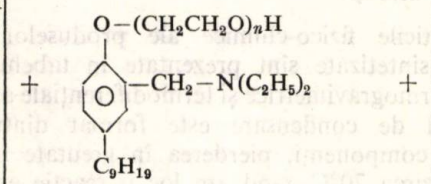
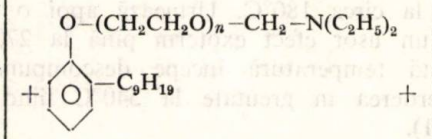
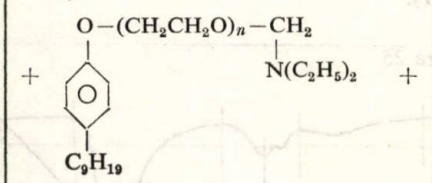
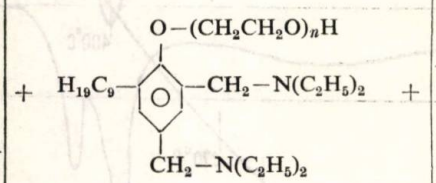
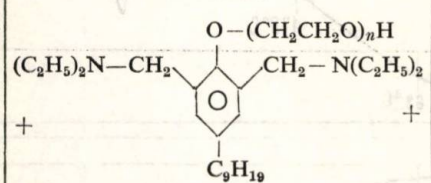
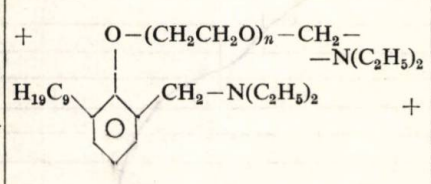
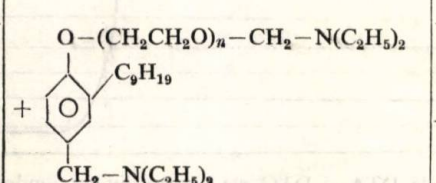


Fig. 1. Curbele DTA şi DTG ale produsului de condensare obţinut în sinteza 25.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PRODUSELOR DE CONDENSARE AMINO-NONILFENOL ETOXILAT-FORMALDEHIDICE

Nr. sint.	Produse de condensare	Aspect, culoare	Stabilitate termică la 100°C, %	Densit. d_4^{20}	Ind. refracție n_D^{20}	Ind. OH, mg KOH/g	Azot aminic, %			Conversie %
							teoretic	practic	în apă	
16		lichid gălbui opalescent uleios	98,44	0,9560	1,4880	152,35	3,56	2,90	0,74	81,5
17		lichid gălbui opalescent uleios	98,05	0,9706	1,4780	104,67	3,20	2,83	0,91	88,4
18		lichid clar coniac uleios	98,34	0,9989	1,4700	108,92	2,91	1,64	0,25	56,4
19		lichid opalescent coniac uleios	98,21	1,0018	1,4698	109,51	2,67	2,24	0,25	83,9
20		lichid clar coniac uleios	97,83	1,0075	1,4648	97,63	2,46	1,91	0,43	77,6
21			97,61	1,0155	1,4705	76,63	2,28	2,08	0,15	91,2
22			96,72	1,0203	1,4748	85,52	2,13	1,85	0,23	86,9
23			96,82	1,0256	1,4748	71,13	2,00	1,65	0,25	82,5
24			95,47	1,0382	1,4736	71,11	1,88	1,63	0,18	86,7
25		lichid clar fluid coniac	96,92	0,9402	1,4748	159,15	5,86	4,28	1,35	73,0
26		lichid coniac opalescent uleios	97,02	0,9498	1,4695	102,72	5,36	4,46	1,02	83,2
26		lichid gălbui închis opalescent	96,87	0,9671	1,4668	110,66	4,95	2,99	1,05	60,4
28			95,64	0,9858	1,4578	81,86	4,38	3,45	0,75	78,8
29		lichid coniac clar, uleios	94,24	0,9883	1,4560	85,45	4,28	3,01	1,05	70,3
30		lichid gălbui închis opalescent	94,52	0,9935	1,4586	75,53	4,01	2,97	0,92	74,1
31		lichid coniac clar uleios	93,31	0,9984	1,4590	67,23	3,77	2,99	0,63	79,3
32		lichid galben închis clar	93,50	1,0079	1,4598	63,96	3,56	2,63	0,74	73,9
33		lichid clar galben uleios	91,31	1,0174	1,4602	68,18	3,37	2,94	0,35	87,2

Pentru produsul de condensare obținut în sinteza 33 există două procese distincte, primul avînd loc cu efect puternic endoterm între 92 și 170°C, după care produsele rămase sînt stabile. La al doilea proces endoterm, energia de reacție este decalată, reacția se petrece între 295 și 418°C, fapt ce presupune existența în amestecul de reacție a trei componenți. La 540°C pierderea în greutate este de 97,9% (fig. 2).

În privința densității produselor de condensare, se observă o creștere a densității lor, odată cu creșterea gradului de etoxilare pentru ambele grupuri de produse (sinteza 16—24, respectiv 25—33), după cum rezultă și din figura 3.

Valoarea indicelui de hidroxil (I.OH) indică faptul că în produsele de reacție ar mai putea exista o cantitate de fenol nereacționat, circa 5—15%.

Analizele efectuate asupra apei de reacție arată că o parte din amina secundară a trecut în apă, în cantități reduse, 0,1—0,9 g/mol amină. Formaldehidă liberă nu a fost găsită în apa de reacție.

Conversia în produse de condensare, calculată din cantitatea de azot aminic, este bună, în special pentru dietilaminometilnonilpoli(oxietilen)benzeni, fiind mai redusă în cazul bis-(dietilaminometil)-nonilpoli(oxietilen)benzeni.

Analiza produselor de condensare sintetizate prin spectroscopie în IR indică unele benzi de absorbție caracteristice grupelor structurale, conform tabelului 2.

Se remarcă lipsa benzii caracteristice la 1 750 cm^{-1} pentru $\nu_{C=O}$, ceea ce indică lipsa formaldehidei libere în amestecul de reacție. Se remarcă faptul că în toate produsele apare o bandă de adsorbție lată la circa 1 100 cm^{-1}, în domeniul ν_{CH}, care se regăsește și în spectrul nonilfenolului etoxilat.

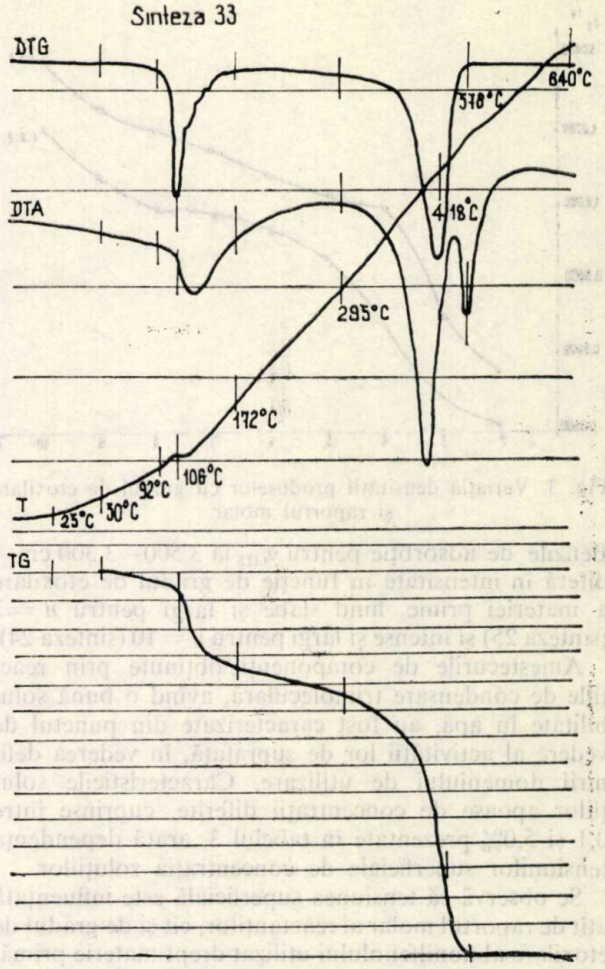


Fig. 2. Curbele DTA și DTG ale produsului de condensare obținut în sinteza 33.

Tabelul 2

FRECVENȚE DE VIBRAȚII ALE GRUPELOR STRUCTURALE ÎN IR ALE PRODUSELOR DE CONDENSARE AMINO—NONILFENOLI ETOXILAȚI FORMALDEHIDICE

Grupa structurală	Frecvența, cm^{-1}	Produse de sinteză					
		16	20	24	25	29	33
ν_{NH}	3 310—33 50 s	m, l	m, l	i, l	m, l	i, l	i, l
ν_{OH}	3 500—3 300	m, l	m, l	i, l	m, l	i, l	i, l
ν_{CH_3} (asim)	2 962 i	i, a	i, a	i, a	i, a	i, a	i, a
ν_{CH_3} (sim)	2 872 m	s, l	m, a	m, l	m, l	i, l	i, l
ν_{CH_3} (asim)	2 926 i	i, a	i, a	i, l	i, a	i, l	i, l
ν_{CH_2} (sim)	2 853 i	i, a	i, a	i, a	i, a	i, l	i, l
$\nu_{C=O}$	1 750	—	—	—	—	—	—
$\nu_{C=C}$ (arom)	1 610*; 1 590	i, a	m, a	m, a	i, a	m, l	m, l
	1 500—14 80*	i, a	i, a	m, a	m, a	i, a	m, a
ν_{C-H}	1 360—1 310	m, a	m, a	m, a	m, a	m, a	m, a
	1 230—1 020*	i, a	i, a	i, a	a, l	i, a	i, a
ν_{C-O-C}	1 220	—	—	—	m, a	m, l	u
	1 020	u	i, l	i, l	s, l	s, l	m, l
γ_{CH}	830*	m, a	m, a	m, a	m, a	m, l	m, l
	750*	m, a	m, a	—	—	m, a	—

a — ascuțit; i — intens, s — slab; l — larg; u — umăr; m — mediu.
* Benzi noi care nu se găsesc în spectrul IR al nonilfenolului etoxilat.

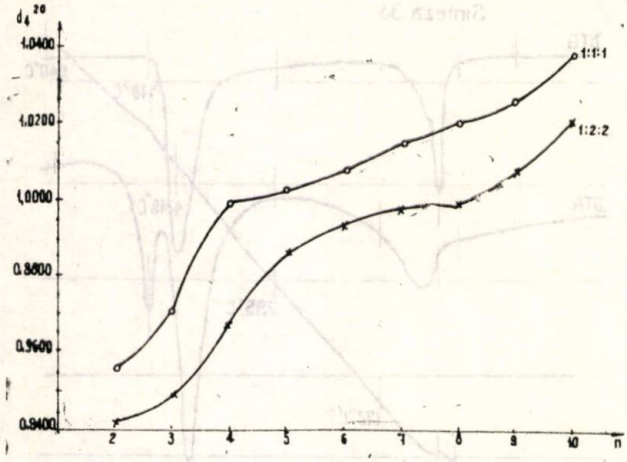


Fig. 3. Variația densității produselor cu gradul de etoxilare și raportul molar.

Benzile de adsorbție pentru ν_{OH} la 3 500—3 300 cm^{-1} diferă în intensitate în funcție de gradul de etoxilare a materiei prime, fiind slabe și largi pentru $n = 2$ (sinteza 25) și intense și largi pentru $n = 10$ (sinteza 24).

Amestecurile de componenți obținute prin reacțiile de condensare trimoleculară, avînd o bună solubilitate în apă, au fost caracterizate din punctul de vedere al activității lor de suprafață, în vederea definirii domeniului de utilizare. Caracteristicile soluțiilor apoase de concentrații diferite, cuprinse între 0,1 și 5,0% prezentate în tabelul 3, arată dependența tensiunilor superficiale de concentrația soluțiilor.

Se observă că tensiunea superficială este influențată atît de raportul molar al reactanților, cît și de gradul de etoxilare al nonilfenolului utilizat drept materie primă.

Prin trasarea curbelor de variație a tensiunii superficiale a soluțiilor apoase în funcție de concentrația lor au fost stabilite concentrațiile critice micelare (C.C.M.) ale produselor sintetizate, după cum sînt prezentate în tabelul 4.

Concentrația critică micelară a produselor sintetizate scade cu creșterea gradului de etoxilare, precum și cu creșterea valorică a concentrației în cazul bis-(dietilaminometil)-nonilpoli(oxietilen)benzenilor față de dietilaminometilnonilpoli(oxietilen)benzenilor (fig. 4).

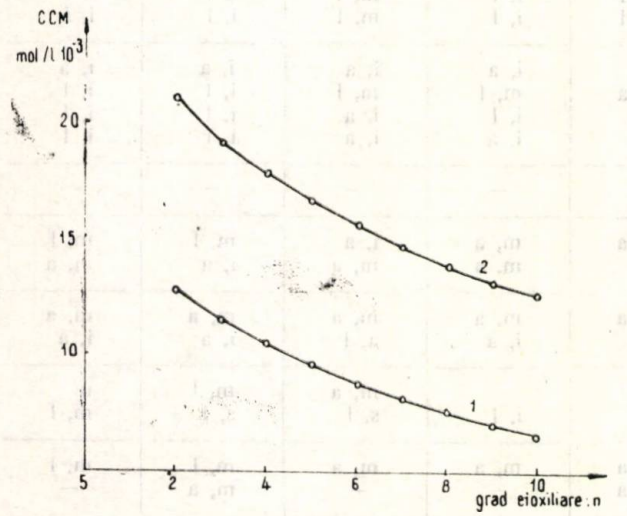


Fig. 4. Variația C.C.M. cu gradul de etoxilare pentru produsele de condensare *(1)* mono- și *(2)* dietilaminometil substituite.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR APOASE ALE CONDENSATELOR AMINO-POLIOXIETILEN-NONILFENOLFORMALDEHIDICE

Nr. sint.	Concentrație soluție, %	*p*H	Densitate, d_4^{20}	Tens. superficială, dyn/cm
16 $n = 2$	0,1	6,5	1,0042	61,08
	0,5	6,6	1,0048	54,05
	3,0	6,8	1,0050	56,56
	5,0	7,2	0,9983	54,30
19 $n = 5$	0,1	6,5	0,9994	40,56
	1,0	7,0	1,0039	45,20
	5,0	7,4	1,0075	48,50
20 $n = 6$	0,1	6,7	0,9994	40,56
	0,5	6,7	1,0032	46,97
	1,0	7,0	1,0039	45,20
	3,0	7,5	1,0039	47,73
	5,0	7,5	1,0011	50,44
24 $n = 10$	0,1	6,5	1,0046	42,12
	0,5	6,5	1,0046	41,95
	1,0	6,7	1,0044	41,69
	5,0	7,2	1,0017	41,78
25 $n = 2$	0,1	6,5	1,0012	50,45
	0,5	6,5	1,0032	46,14
	1,0	6,8	1,0049	36,38
	5,0	7,4	1,0033	55,71
27 $n = 4$	0,1	6,5	1,0046	42,12
	1,0	7,2	1,0044	41,69
	5,0	7,5	1,0017	41,78
28 $n = 5$	0,5	6,4	1,0049	41,92
	3,0	7,5	1,0050	41,71
	5,0	7,6	1,0009	41,75
29 $n = 6$	0,1	6,7	1,0047	38,42
	0,5	6,7	1,0032	46,97
	3,0	7,0	1,0039	47,73
	5,0	7,2	1,0011	50,44
33 $n = 10$	0,1	6,7	1,0010	35,87
	0,5	6,7	1,0049	41,92
	3,0	7,1	1,0050	41,71
	5,0	7,5	1,0009	41,75

Tabelul 4

CONCENTRAȚIA CRITICĂ MICELARĂ A SOLUȚIILOR APOASE ALE PRODUSELOR DE CONDENSARE AMINO-POLIETOXI-NONILFENOLFORMALDEHIDICE

Gradul de etoxilare	Raport molar 1:1:1		Raport molar 1:2:2	
	nr. sint.	CCM mol/l·10⁻³	nr. sint.	CCM mol/l·10⁻³
$n = 2$	16	12,8	25	20,9
$n = 3$	17	11,7	26	19,2
$n = 4$	18	10,6	27	17,8
$n = 5$	19	9,5	28	16,7
$n = 6$	20	8,5	29	15,5
$n = 7$	21	7,7	30	14,5
$n = 8$	22	7,2	31	13,7
$n = 9$	23	6,8	32	12,9
$n = 10$	24	6,5	33	12,5

Concluzii

Produsele de condensare care rezultă se prezintă sub formă de amestecuri de componenţi care au structuri izomere sau structuri diferite. Preponderenţa unui component sau a altuia este influenţată de condiţiile de reacţie.

Din analizele fizico-chimice efectuate asupra amestecurilor de reacţie rezultă următoarele:

— reacţiile au decurs cu randamente ridicate, în produse regăsindu-se o cantitate mică de fenol nereacţionat, o parte din dietilamina nereacţionată fiind regăsită în apa de reacţie. Aceste date concordă cu valoarea indicelui de hidroxil determinată analitic;

— prin analiză termogravimetrică s-au pus în evidenţă stabilitatea termică ridicată a produselor de condensare, precum şi existenţa în amestec a mai multor componenţi cu masă moleculară relativ scăzută, dar care nu au caracter polimeric;

— separarea prin cromatografie în fază lichidă indică formarea unor componenţi cu mase moleculare apropiate şi a unor izomeri de poziţie; nu apar compuşi polimerici.

În unele probe s-au pus în evidenţă cantităţi reduse de fenol nereacţionat fapt care, a fost evidenţiat şi prin metode analitice volumetrice utilizate.

Caracteristicile structurale şi fizico-chimice ale produselor sintetizate le recomandă pentru a fi utilizate ca dezemulsionanţi în industria petrolieră, ca agenţi anticorosivi şi agenţi de flotaţie, ca auxiliari în industria textilă, în procesele de avivare-antistatizare etc.

Trebuie remarcat şi faptul că unele din produsele sintetizate prezintă, datorită posibilităţilor de modificare a raportului hidrofil-hidrofob şi a gradului de condensare, importanţă deosebită din punctul de vedere al proprietăţilor superficiale şi, deci, al domeniilor de utilizare, care pot fi extinse. Produsele de condensare trimoleculară pe bază de formaldehidă pot constitui intermediari organici pentru obţinerea unor produse cu structuri diferite şi proprietăţi specifice în domeniul agenţilor de suprafaţă prin reacţii de sulfatare, cuaternizare etc.

Se poate aprecia, de asemenea, că procedeele de sinteză a acestor condensate se realizează în condiţii economice avantajoase, cu consumuri energetice scăzute, cu un număr de faze redus, materiile prime utilizate fiind accesibile.

Bibliografie

1. WALKER, J. F. Formaldehide, ed. III, Robert E. Kreiger Publ. Comp. Huntington, New York, 1975.
2. ADAMS, R., Organic Reactions, I, New York, John Viley and Sons. 1942, p. 303—330.
3. ADAMS, R. Organic Reactions, VI, New York 1951, 151.
4. SURREY, A. R. Rame Reactions in Organic Chemistry, New York, 1961., 190—1.
5. PĂRĂUŞANU, V., PONORAN, I., MIHĂILĂ V., Rev. Chim., **34**, nr. 10, 1983, p. 873.
6. PĂRĂUŞANU, V., PONORAN, I., Rev. Chim., **34**, nr. 12, 1983, p. 1075.
7. PONORAN, I., Rev. Chimie, **35**, nr. 3, 1984, p. 207.
8. REICHERT, B. Die Mannich Reaktion, Berlin, Springer Verlag, 1959.
9. SCHICK, M. J., Neionic surfactants, vol. III, Dekker Inc., New York, 1967.
10. *** Japanase Industrial Standard 3304-56, Testing Method for Soap.
11. PUTILOVA, I. N., Lucrări practice de chimie coloidală, Ed. Tehnică, 1954, p. 107.
12. HARRIS, J. C., Detergency Evaluation and Testing, Inter. Publ. Inc., New York, 1954, p. 27.
13. LOMGMAN, G. F., The analysis of Detergents Products, J. Wiley, New York, 1975, p. 276—397.

Intrat în redacţie: 24.IV.1987

brevete

COMPOZIŢII FUNGICIDE SISTEMICE

Brevet R.S.R. nr. 89320

Invenţia se referă la compoziţii fungicide sistemice destinate utilizării în viticultură, pomicultură, legumicultură, cultura cartofului şi alte culturi agricole, pentru combaterea unor boli criptogame.

Compoziţiile, conform invenţiei, au ca substanţă activă 42,77—45% din amestecul de oxiclorură de cupru şi metalaxil [metil-N-(2-metoxiacetic)-N-2,6-xili-alaninat] cu raportul cupru/metalaxil de 4—6,66:1, ca agenţi de condiţionare şi stabilizare 2—3% moliftan (lignosulfonat de sodiu), 1,5—2% dispersil (sarea de sodiu a acidului dinaftilmetansulfonic), 1,9—2% alcool polivinilic, 3,4—4% polietilenglicol cu greutatea moleculară 200, 0,68—1% alcool etilic, 0,68—1% clorură de calciu, 0,0—0,45% formaldehidă, ca suport 1,05—1,94% bioxid de siliciu, 2,0—3,98% caolină şi 38—40,92% apă, procentele fiind exprimate în greutate.

Compoziţiile fungicide descrise prezintă următoarele avantaje:

— necesită consum redus de energie prin eliminarea, la preparare, a fazelor de măcinare — micronizare şi uscare;
— sînt uşor de preparat şi nu necesită instalaţii speciale;
— se reduce consumul de cupru nerecuperabil;
— se pot aplica cu volume scăzute de apă;
— au o eficacitate biologică superioară.

Dosar nr. 114527
Data înregistrării: 14.05.84
Data aplicării: 15.03.86
Int. Cl.[3]: AO1N59/20

Solicitant: Institutul de Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea Chimică Turda, Judeţul Cluj.

ANDREI BLASKO

Sinteze organice în cataliza enzimatică

VII. Cinetica hidrolizei ezimatice a N-acetil-*D,L*-aminoacizilor în cataliza stereoselectivă a aminoacilazei imobilizate pe complexul insolubil DEAE-Filtradex R-50

C.Z.: 542:938:577.15:66.097.3

A fost studiată cinetica hidrolizei stereoselective a unor N-acetil-D, L-aminoacizi folosind aminoacilază (A. oryzae) imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50. Au fost calculate : constantele Michaelis, K_m şi constantele de scindare a complexului enzimă-substrat, k_2 pentru aminoacizii studiaţi şi s-a stabilit că următorii aminoacizi din seria L pot fi obţinuţi pe cale enzimatică : metionină, leucină, triptofan, serină, fenilalanină, alanină, valină şi fenilglicină.

The kinetics of the stereoselective hydrolysis of some N-acetyl-D,L-aminoacids was studied by the use of aminoacylase (A. oryzae) immobilized on DEAE-Filtradex R-50. The Michaelis and constants K_m and the scission constants of the enzyme-substrate complex were calculated and the results showed that the following aminoacids of the L series could be obtained by enzymatic means : methionine, leucine, tryptophan, serine, phenylalanine, alanine, valine, phenylglycine.

Была изучена кинетика стереоселективного гидролиза некоторых N-ацетил-D,L-аминокислот используя иммобилизованную на DEAE-Filtradex R-50 аминоацилазу (A, oryzae). Были рассчитаны константы Микаелиса K_m и константы расщепления комплекса энзим-субстрат k_2 для изученных аминокислот и установлено, что следующие кислоты серии могут быть получены энзиматическим путем : метионин, леуцин, триптофан, серин, фенилаланин, аланин, валин и фенилглицин.

Aminoacilaza (EC 3.5.1.14) hidrolizează stereoselectiv N-acetil-*D,L*-aminoacizii la *L*-aminoacizi şi N-acetil-*D*-aminoacizi. Ea se poate imobiliza pe suporţi insolubili prin: legare covalentă pe silicagel, oxid de aluminiu, bioxid de siliciu, cărbune activ, iodacetilceluloză [1—3], legare ionică pe DEAE-celuloză, DEAE-Sephadex [4—6] şi captare în gel de poliacrilamidă sau în fibre de triacetat de celuloză [7]. Prin imobilizare se obţin matrici insolubile active, ale căror caracteristici fizice joacă un rol hotărîtor în reacţia enzimatică.

Imobilizarea aminoacilazei pe DEAE-Sephadex are loc prin legare ionică trecînd o soluţie de enzimă peste o coloană cu suportul sub formă OH, la 25°C, urmată apoi de spălare cu apă [8, 9]. Cea mai bună comportare în separările enzimatice ale *D,L*-aminoacizilor folosind aminoacilază imobilizată o prezintă DEAE-Sephadexul [10], primul procedeu industrial care foloseşte acest complex insolubil funcţionînd la firma Tanabe Seiyaku Co. (Japonia) [11]. Faţă de acest suport, comportarea aminoacilazei imobilizate pe DEAE-Filtradex R-50 (Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi) este asemănătoare.

Pentru caracterizarea complexului insolubil aminoacilază — DEAE-Filtradex R-50 a fost testată o serie de aminoacizi N-acetilaţi care au fost supuşi hidrolizei stereoselective folosind acest complex insolubil.

Ing. ANDREI BLASKÓ, ICECHIM — Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Colectiv Timişoara.

Partea experimentală

Determinarea activităţii aminoacilazei imobilizate

Activitatea aminoacilazei imobilizate a fost determinată incubînd 10 ml N-acetil-*D,L*-metionină 0,1 M, *p*H = 7,0, conţinînd 1,5 mM $CoCl_2$, 10 ml tampon fosfat 0,1 M, *pH* = 7,0 şi 10 ml aminoacilază imobilizată, măsurată sub tampon fosfat 0,1 M, *p*H = 7,0, la 37°C, cu agitare magnetică timp de 16—32 min. Se prelevează probe din 2—4 min, iar concentraţia *L*-metioninei eliberate se determină prin metoda colorimetrică cu ninhidrină [12]. Corelînd concentraţia *L*-metioninei cu timpul, se obţine panta dreptei, care reprezintă viteza iniţială de hiroliză, exprimată în μmol/ml.min, adică U/ml [13].

Măsurători cinetice

Pentru determinarea parametrilor cinetici se incubează 2, 3, 5, 10 ml N-acetil-*D,L*-aminoacid 0,1 M, *p*H = 7,0, conţinînd 1,5 mM $CoCl_2$, cu 18, 17, 15, 10 ml tampon fosfat 0,1 M, *p*H = 7,0, şi cu 10 ml enzimă imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50 măsurată sub tampon fosfat 0,1 M, *p*H = 7,0, sub agitare magnetică, timp de 32 min. la 37°C. Se prelevează probe din 4 în 4 min, care se filtrează în 10—15 s şi se determină concentraţia *L*-aminoacidului în probe prin metoda colorimetrică cu ninhidrină. Se determină vitezele iniţiale, iar din reprezentarea Lineweaver-Burk se găsesc valorile parametrilor cinetici *V* şi K_m.

Rezultate şi discuţii

Determinarea parametrilor cinetici se bazează pe ecuaţia Lineweaver-Burk modificată [13]:

$$\frac{[E_0]}{v_i} = \frac{K_m}{k_2} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2}$$

în care: $[E_o]$ reprezintă concentraţia activităţii enzimatice, U/ml, v_i — viteza iniţială de hidroliză a substratului S, K_m — constanta Michaelis, iar k_2 constanta de viteză pentru scindarea complexului enzimă-substrat în produse. Reprezentarea lui $[E_o]/v_i$ în funcţie de $1/[S]$ va da valorile parametrilor cinetici K_m şi k_2.

În acest sens a fost testată o serie de aminoacizi N-acetilaţi la concentraţii cuprinse între $3{,}33 \times 10^{-3}$ şi $16{,}67 \times 10^{-3}$ M, folosind aminoacilază imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50, la concentraţii de activitate cuprinse între 0,08 şi 0,19 U/ml, la 37°C şi pH = 7,0.

Reprezentînd $[E_o]/v_i$ în funcţie de $1/[S]$ (fig. 1), se observă că, pentru o concentraţie de substrat dată, valoarea lui $[E_o]/v_i$ scade de la acidul N-acetil-*D*, *L*-aspartic, la N-acetil-*D*,*L*-metionină. Va exista, deci, o serie de *L*-aminoacizi care pot fi obţinuţi uşor cu cantităţi mici de enzimă (raportul $[E_o]/v_i$ mic), cum ar fi: metionina, valina, fenilalanina, triptofanul, serina, leucina şi alanina. Această cantitate creşte la fenilglicină şi este pe departe cu mult mai mare la acidul aspartic şi glutamic.

Legarea substratului de centrul catalitic al enzimei este caracterizată de valoarea constantei Michaelis. În general, majoritatea aminoacizilor studiaţi prezintă o bună asociere cu enzima imobilizată (tabelul 1),

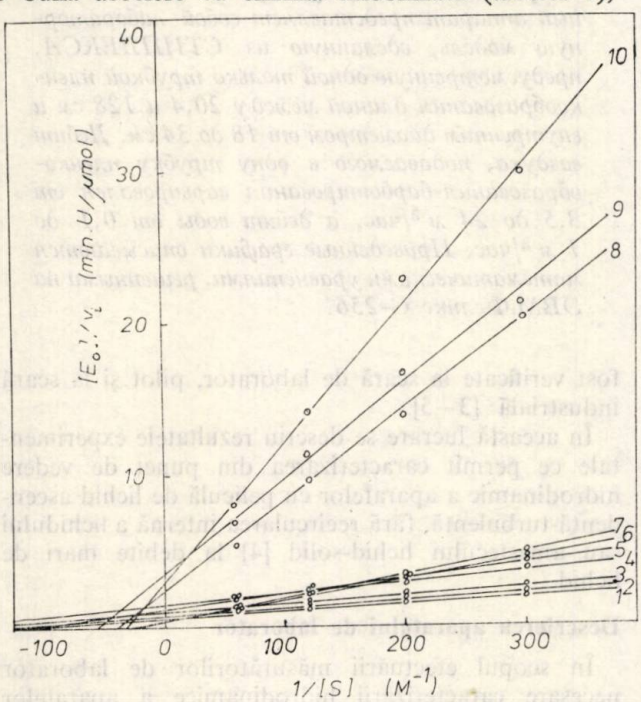


Fig. 1. Liniarizarea Lineweaver-Burk modificată pentru reacţia de hidroliză enzimatică a unor aminoacizi N-acetilaţi folosind aminoacilază (*A. oryzae*) imobilizată pe DEAE.÷ Filtradex R-50, activată cu Co^{2+}, la 37°C şi pH = 7,0: 1) N-acetil-*DL*-metionină; 2) N-acetil-*D*,*L*-leucină; 3) N-acetil-*D*,*L*-triptofan; 4) N-acetil-*D*,*L*-serină; 5) N-acetil-*D*,*L*-fenilalanină; 6) N-acetil-*D*, *L*-valină; 7) N-acetil-*D*,*L*-alanină; 8) N-acetilglicină; 9) N-acetil-*D*,*L*-fenilglicină; 10) acid N-acetil-*D*,*L*-glutamic; Pentru acidul N-acetil-*D*,*L*-aspartic, punctele: (60, 88), (120, 119), (200, 190) şi (300, 245), nu au fost reprezentate.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI PENTRU HIDROLIZA ENZIMATICĂ A UNOR AMINOACIZI N-ACETILAŢI FOLOSIND AMINOACILAZĂ (*A. ORYZAE*) IMOBILIZATĂ PE DEAE-FILTRADEX R-50, LA 37°C ŞI pH = 7,0

N-acetil-*D*, *L*-	$10^3 \cdot K_m$, M	$10^6 \cdot k_2$, mol/min. U	$10^6 \cdot k_2/K_m$, 1/min. U
Metionină	5,5	1,32	240,0
Fenilglicină	11,5	0,21	19,2
Valină	38,3	2,78	72,6
Fenilalanină	7,4	0,75	101,4
Alanină	21,5	1,62	75,3
Triptofan	4,8	0,96	200,0
Leucină	5,7	1,16	203,5
Serină	4,7	0,63	134,0
Acid aspartic	14,8	0,02	1,4
Acid glutamic	32,3	0,35	10,8
Glicină*	36,0	0,58	16,1
Prolină	—	0	—
Tiolactonă Homocisteină	—	0	—

* S-a studiat comparativ.

valorile constantelor K_m fiind situate în domeniul 4,7 şi 38,3 mM.

Constantele k_2 arată că N-acetil-*D*,*L*-: metionina, lenilglicina, valina, fenilalanina, alanina, triptofanul, leucina şi serina hidrolizează uşor. Acidul N-acetil-*D*, *L*-aspartic şi glutamic se dezacetilează foarte greu. N-acetil-*D*, *L*-prolina şi tiolactona N-acetil-*D*, *L*-homocisteina nu se hidrolizează în prezenţa aminoacilazei microbiene (*A. oryzae*).

Specificitatea de substrat a aminoacilazei (valoarea raportului k_2/K_m) imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50 scade în ordinea: N-acetil-*D*,*L*-: metionină, leucină, triptofan, serină, fenilalanină, alanină, valină, lenilglicină, acid glutamic şi acid aspartic. N-acetilglicina, studiată comparativ cu aminoacizii cu activitate optică, se situează înaintea acizilor glutamic şi aspartic.

Concluzii

Aminoacilaza imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50 hidrolizează stereoselectiv N-acetil-*D*,*L*-aminoacizii, dînd naştere la *L*-aminoacizi optic puri. Complexul enzimatic insolubil prezintă o bună asociere cu substratul şi viteze bune de transformare a intermediarului de reacţie enzimă-substrat în produse, în afara N-acetil-*D*,*L*-prolinei şi a tiolactonei N-acetil-*D*, *L*-homocisteină, care nu se hidrolizează în prezenţa aminoacilazei.

Se poate afirma că se poate realiza separarea optică a următorilor aminoacizi din seria *L*: metionină, leucină, triptofan, serină, fenilalanină, alanină, valină şi fenilglicină.

Bibliografie

1. *** Tanabe Seiyaku Co. Ltd., Brevet englez 1072876, 1967.
2. SATO, T., MORI, T., TOSA, T. şi CHIBATA, I., Arch. Biochem. Biophys., **147**, 1971, p. 788.
3. WEETAL, H. H. şi DETAR, C., Biotech. Bioeng., **16**, 1974, p. 1 537
4. YASNO, E., Biochem. Biophys. Acta, **253**, 1978, p. 207.
5. *** Kyowa Hakko Kobushuki Kaisha, Brevet francez 6515929, 1975.
6. ***Kyowa Hakkao Kobushuki Kaisha, Brevet francez 1471792, 1966
7. TOSA, T., MORI, T., FUSE, N. şi CHIBATA, I., Enzymologya, **31**, 1966, p. 214.
8. TOSA, T., MORI, T., FUSE, N. şi CHIBATA, I., Enzymologya, **31**, 1966, p. 225.
9. MORI, T., SATO, T., TOSA, T., CHIBATA, I., Enzymologya, **43**, nr. 4, 1972, p. 213.
10. BACALOGLU, R., MUSCA, G., POP, G., BLASKO, A., BOERIU, C., STOI, A. şi EISLER, S., Rev. roum. Biochim., **22**, nr. 2, 1985, p. 91
11. JOËL DE ROSNAY, Sciences et Techniques, **59**, 1979, p. 17.
12. COLOWIK, S. P. şi KAPLAN, N. O., Methods in Enzymology, III, Acad. Press, New York, **1957**, p. 468.
13. BLASKÓ, A., Rev. Chim., (Bucureşti), **38**, nr. 10, 1987, p. 879.

Intrat în redacţie: 11.III.1987

IOAN VODNÁR

Caracterizarea hidrodinamică a aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă-turbulentă, fără recirculare interioară, cu debite mari de lichid

C.Z.: 532.5:66.048

Lucrarea prezintă caracterizarea hidrodinamică a aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă-turbulentă, fără recircularea lichidului, aplicînd debite mari de lichid, care au fost brevetate de autor [3—6] (aparate Vodnár). La măsurători, s-a utilizat aerul comprimat drept fază gazoasă, apa ca fază lichidă. Aparatul folosit constituie un model de laborator construit din STIPLEX, dotat cu un singur tub de peliculizare cu lungimea între 20,4 și 128 cm, iar diametrul interior între 18 și 34 mm. Debitul de aer aplicat pentru un singur tub de peliculizare-barbotare a variat între 3,5 și 24 m³/h, iar cel de apă între 0,1 și 1 m³/h. Graficele prezentate sînt descrise de ecuații matematice rezolvate pe calculatorul electronic Felix C-256.

The present paper describes the hydrodynamic characterization of the ascending-turbulent liquid film devices, without the recirculation of the liquid, using high liquid outlets. These devices were patented by the author [3—6] (Vodnár devices). Water and compressed air were used as liquid and gaseous phase, respectively, in the necessary measurements. The device is a laboratory model built by STIPLEX, provided with only one stripping tube, whose length ranges between 20.4 and 128 cm, and whose inner diameter is of 18—34 mm. The air outlet for a single stripping-bubbling tube varied between 3.5 and 24 m³/h and the water outlet varied between 0.1 and 1 m³/h. The included diagrams are described by mathematic equations solved on the Felix G-256 computer.

В работе описывается гидродинамическая характеристика аппаратов с турбулентной восходящей жидкой пленкой, без оборота жидкости, с применением больших дебитов жидкости которые были запатентованные автором в последние годы (3—6) (аппараты ВОДНАР). При проведенных измерениях в качестве газовой фазы использовался сжатый воздух, а как жидкая фаза вода. Использованный аппарат представляет собой лабораторную модель, сделанную из СТИПЛЕКСА, предусмотренную одной только трубкой пленкообразования длиной между 20,4 и 128 см и внутренним диаметром от 18 до 34 см. Дебит воздуха, подаваемого в одну трубку пленкообразования-барботирования варьировался от 3,5 до 24 м³/час, а дебит воды от 0,1 до 1 м³/час. Приведенные графики описываются математическими уравнениями, решенными на ЭВМ Феликс С-256.

Reacțiile eterogene gaz—lichid și gaz—lichid—solid au o pondere importantă în industria chimică, atît în sinteza unor produși utili, cît și în eliminarea unor substanțe poluante din fluidele vehiculate în instalațiile chimice.

În alegerea aparatelor de contactare a fluidelor, un criteriu din ce în ce mai important îl constituie consumul specific de energie pe unitate de arie interfacială. Aparatul cu peliculă de lichid ascendentă, descris în această lucrare, se distinge printr-un consum mic de energie și printr-o concepție constructivă originală, care asigură repartizarea uniformă a gazului și lichidului, fără a se recurge la amenajări interioare costisitoare și puțin fiabile. Caracteristicile superioare și avantajele acestui tip de aparat au fost verificate la scară de laborator, pilot și la scară industrială [3—5].

În această lucrare se descriu rezultatele experimentale ce permit caracterizarea din punct de vedere hidrodinamic a aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă-turbulentă, fără recircularea internă a lichidului sau amestecului lichid-solid [4] la debite mari de lichid.

Conf. dr. IOAN VODNÁR, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Științe Economice.

Descrierea aparatului de laborator

În scopul efectuării măsurătorilor de laborator necesare caracterizării hidrodinamice a aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă-turbulentă, a fost construit un aparat-model de laborator, (fig. 1) format din corpurile *1* și *2* confecționate din *stiplex*, putînd să aibă diametre diferite (55—120 mm), și care sînt unite între ele prin intermediul plăcii tubulare *3*, în care este prins tubul *4* de peliculizare-barbotare.

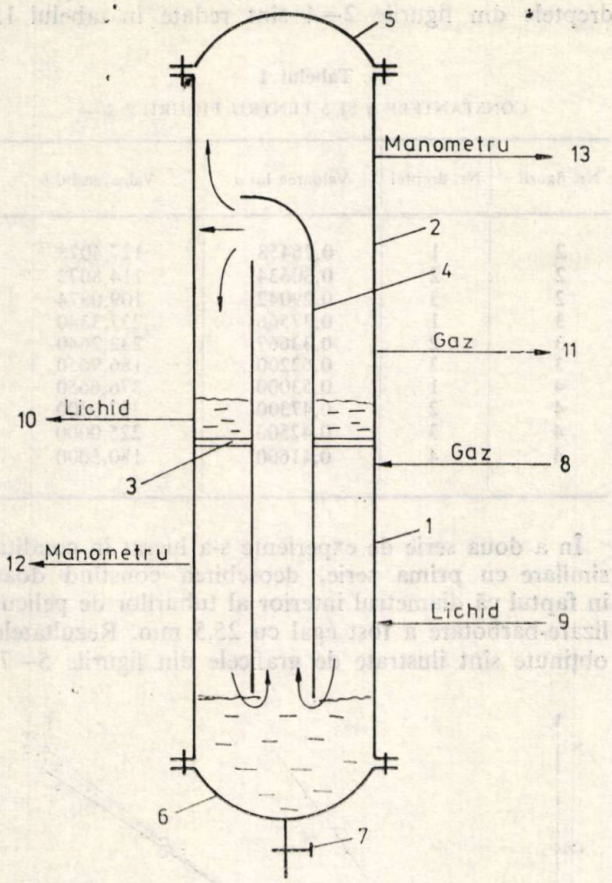


Fig. 1. Aparat-model de laborator pentru caracterizarea hidrodinamică a aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă-turbulentă, fără recirculare.

La cele două capete, aparatul este închis cu capacele *5* şi *6*. Robinetul *7* serveşte la scoaterea unor probe de lichid, sau la eliminarea lichidului din aparat. Racordurile *8* şi *9* servesc la introducerea în aparat a gazului şi lichidului, iar racordurile *10* şi *11* fac posibilă evacuarea gazului şi lichidului. Racordurile *12* şi *13* fac posibilă legarea manometrelor cu care se măsoară presiunea de intrare şi de ieşire a gazului.

Funcţionarea aparatului

În vederea efectuării experienţelor, drept lichid s-a utilizat apa, iar în calitate de gaz, aerul. Apa a fost debitată de o pompă peristaltică, iar aerul a fost comprimat de un compresor. Debitele de fluide s-au măsurat cu rotametre.

După intrarea în aparat, ambele fluide pătrund în tubul *4*, unde, la debite de aer mai mici de 5—6 m³/h, se produce un fenomen de barbotare sau de antrenare a lichidului prin pistonare, iar la debite mai mari, are loc peliculizarea lichidului pe pereţii interiori ai tubului. La ieşirea din acest tub, amestecul se proiectează mai mult sau mai puţin puternic pe peretele cilindric (sau pe capacul *5*) al aparatului, unde se produce separarea fazelor. La majoritatea experienţelor s-a utilizat un singur manometru cu lichid, care cu cele două ramuri a fost racordat de recordurile *12* şi *13*, devenind posibilă astfel citirea de pe el a căderii de presiune între cele două capete ale tubului *4*. În graficele prezentate se foloseşte această valoare a căderii de presiune care se notează prin P_i.

Prezentarea şi interpretarea rezultatelor

În cadrul experienţelor s-a urmărit variaţia căderii de presiune (P_i) în funcţie de diferiţi parametri, deoarece de valoarea lui P_i depinde în cea mai mare parte consumul de energie al aparatului. Variabilele de care depinde P_i au fost următoarele: lungimea (L_t) şi diametrul interior ($\varnothing_i$) al tubului de peliculizare-barbotare, debitul de apă şi de aer. S-a lucrat cu debite de apă relativ mari, deoarece într-o serie de aplicaţii debitul lichidului care trebuie să fie trecut printr-un singur tub de peliculizare-barbotare este mare, putînd să ajungă la peste 1 m³/h, aşa cum este cazul la neutralizarea apelor alcaline reziduale cu gaze de ardere care conţin circa 10% vol. dioxid de carbon.

În prima serie de experienţe s-a lucrat cu tuburi de peliculizare-barbotare de lungimi diferite ($L_t = 60$, 85 şi 128 cm), dar cu acelaşi diametru interior ($\varnothing_{it} = 34$ mm). Debitul de aer s-a variat între 3,5 şi 24 m³/h, iar cel al apei s-a mărit pînă la 1 000 l/h. Rezultatele obţinute în aceste condiţii de lucru sînt ilustrate în graficele din figurile 2—4, în care se poate urmări variaţia căderii de presiune (P_i) în funcţie de debitul de apă. Se poate vedea că, odată cu creşterea debitului de apă, căderea de presiune creşte liniar la toate lungimile tubului de peliculizare-barbotare şi la toate debitele de aer aplicate.

Prin urmare, dependenţele din figurile 2—4 se pot descrie matematic cu următoarea ecuaţie:

$$y = a \cdot x + b \qquad (1)$$

unde:

x este debitul apei introduse în aparat, m³/h;
y — căderea de presiune de-a lungul tubului depeliculizare — barbotare, mm. col. apă;
a — căderea de presiune corespunzătoare unui debit de apă de 1 m³/h. mm. col. apă;
b — căderea de presiune care se realizează în cazul în care în aparat se introduce numai aer (gaz), nu şi apă (lichid), mm. col. apă.

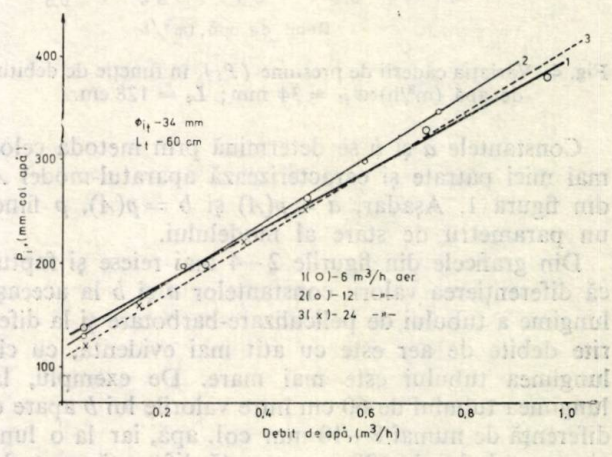


Fig. 2. Variaţia căderii de presiune (P_i), în funcţie de debitul de apă (m³/h); $\varnothing_{it} = 34$ mm; $L_t = 60$ cm.

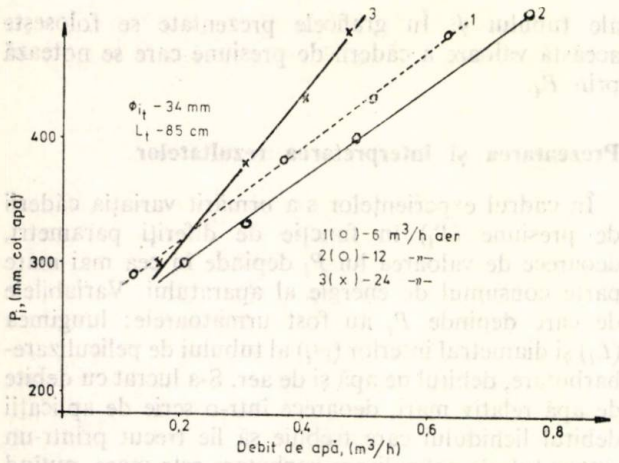


Fig. 3. Variația căderii de presiune (P_t), în funcție de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 34$ mm; $L_t = 85$ cm.

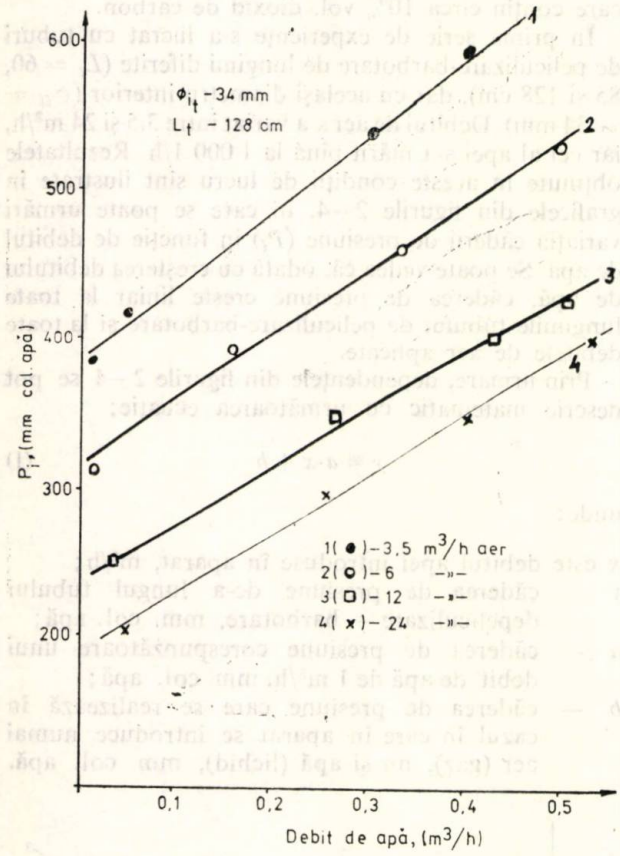


Fig. 4. Variația căderii de presiune (P_t), în funcție de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 34$ mm; $L_t = 128$ cm.

Constantele a și b se determină prin metoda celor mai mici pătrate și caracterizează aparatul-model A din figura 1. Așadar, $a = p(A)$ și $b = p(A)$, p fiind un parametru de stare al modelului.

Din graficele din figurile 2—4 mai reiese și faptul că diferențierea valorii constantelor a și b la aceeași lungime a tubului de peliculizare-barbotare și la diferite debite de aer este cu atît mai evidentă, cu cît lungimea tubului este mai mare. De exemplu, la lungimea tubului de 60 cm între valorile lui b apare o diferență de numai 8—10 mm col. apă, iar la o lungime a tubului de 128 cm, această diferență crește la 50—70 mm col. apă.

Valorile numerice ale lui a și b calculate pentru dreptele din figurile 2—4 sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSTANTELE a ȘI b PENTRU FIGURILE 2—4

Nr. figurii	Nr. dreptei	Valoarea lui a	Valoarea lui b
2	1	0,26458	127,4078
2	2	0,30634	114,8073
2	3	0,29042	109,0874
3	1	0,37566	237,3340
3	2	0,33667	232,2640
3	3	0,62200	186,9650
4	1	0,53000	376,6650
4	2	0,47300	307,0000
4	3	0,42500	225,0000
4	4	0,41600	180,5000

În a doua serie de experiențe s-a lucrat în condiții similare cu prima serie, deosebirea constînd doar în faptul că diametrul interior al tuburilor de peliculizare-barbotare a fost egal cu 25,5 mm. Rezultatele obținute sînt ilustrate de graficele din figurile 5—7.

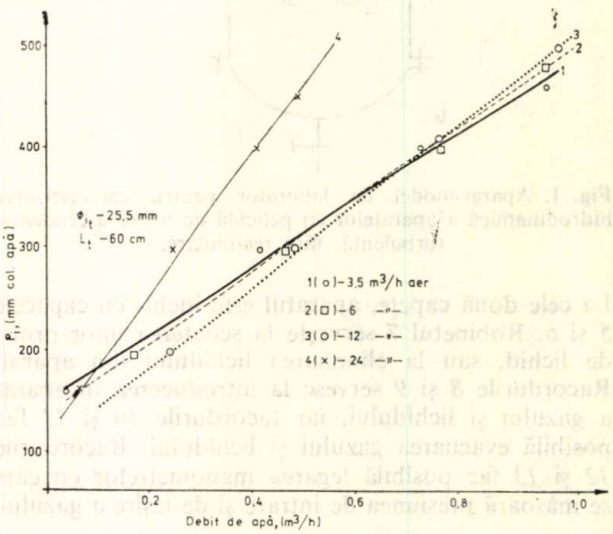


Fig. 5. Variația căderii de presiune (P_t), în funcție de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 25,5$ mm; $L_t = 60$ cm.

Acestea pot fi descrise matematic de ecuația (1). Valorile constantelor a și b sînt cuprinse în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTELE a ȘI b PENTRU FIGURIE 5—7.

Nr. figurii	Nr. dreptei	Valoarea lui a	Valoarea lui b
5	1	0,34097	143,21900
5	2	0,36395	131,68513
5	3	0,40983	97,70893
5	4	0,54024	154,09756
6	1	0,49417	178,33000
6	2	0,43666	161,66500
6	3	0,39251	149,16000
7	1	0,36836	278,10186
7	2	0,34490	263,49439
7	3	0,37782	291,91962

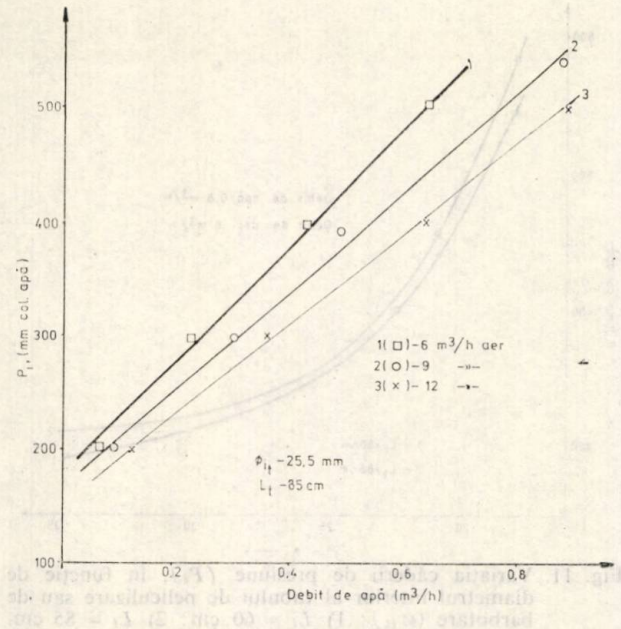


Fig. 6. Variaţia căderii de presiune (P_i), în funcţie de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 25{,}5$ mm; $L_t = 85$ cm.

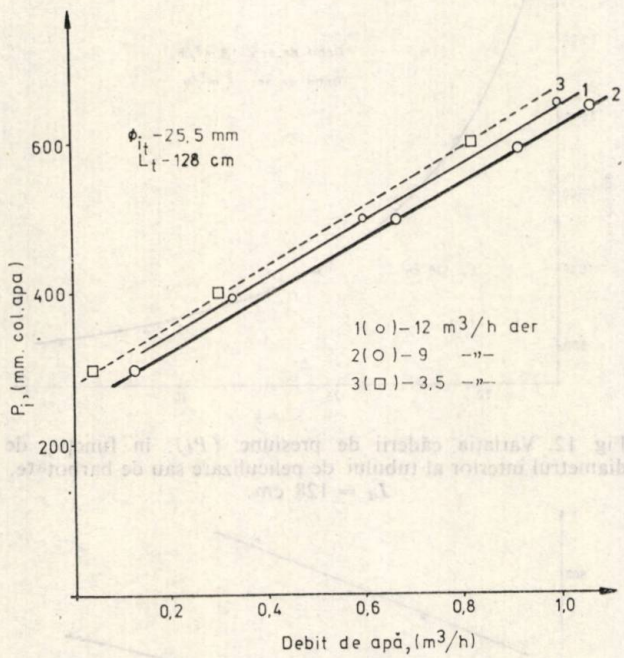


Fig. 7. Variaţia căderii de presiune (P_i), în funcţie de debitul de apă: $\varnothing_{it} = 25{,}5$ mm; $L_t = 128$ cm.

Toate constatările făcute în prima serie de experienţe, sînt valabile şi în această a doua, în plus se constată că la debite de aer de peste 19 m³/h, căderea de presiune creşte mai mult odată cu mărirea debitului de apă, aşa cum reiese din figura 5.

În a treia serie de experienţe (fig. 8—10) tuburile de peliculizare-barbotare folosite au avut diametrul interior de 18 mm. Toate constatările din primele două serii de experienţe sînt valabile şi în acest caz. În plus apare doar constatarea că, la debite de apă mai mari de 0,6 m³/h căderea de presiune creşte

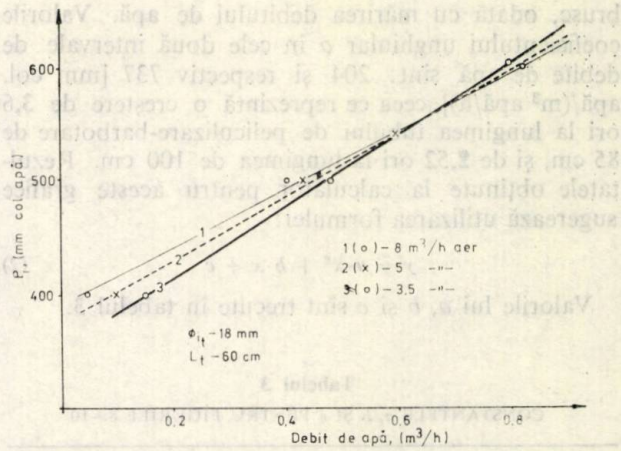


Fig. 8. Variaţia căderii de presiune (P_i), în funcţie de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 18$ mm; $L_t = 60$ cm.

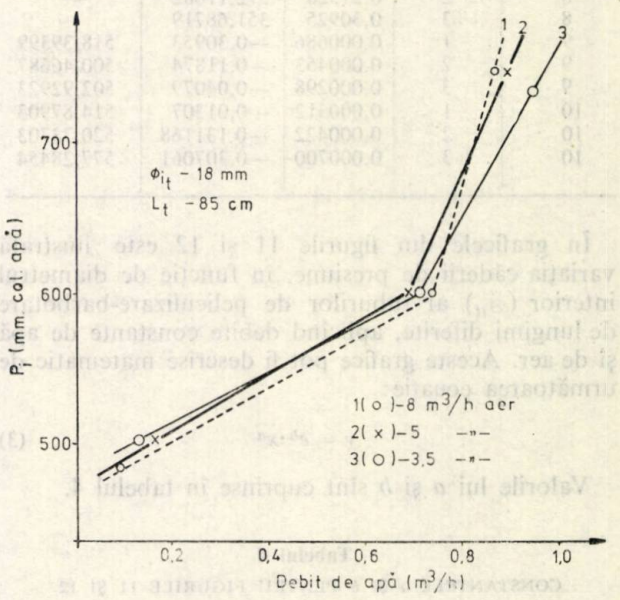


Fig. 9. Variaţia căderii de presiune (P_i), în funcţie de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 18$ mm; $L_t = 85$ cm.

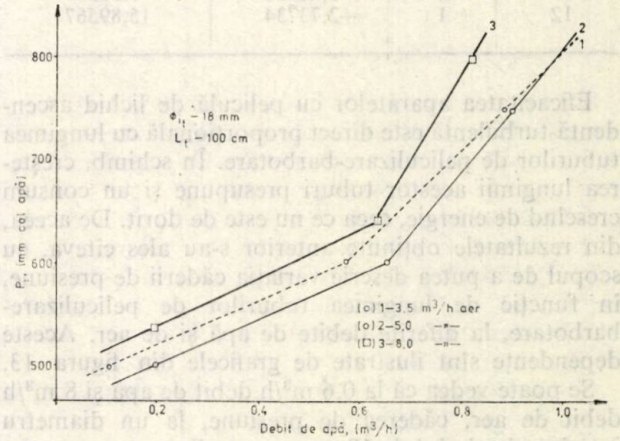


Fig. 10. Variaţia căderii de presiune (P_i), în funcţie de debitul de apă (m³/h): $\varnothing_{it} = 18$ mm; $L_t = 100$ cm.

brusc, odată cu mărirea debitului de apă. Valorile coeficientului unghiular a în cele două intervale de debite de apă sînt: 204 şi respectiv 737 [mm col. apă/(m³ apă/h)], ceea ce reprezintă o creştere de 3,6 ori la lungimea tubului de peliculizare-barbotare de 85 cm, şi de 2,52 ori la lungimea de 100 cm. Rezultatele obţinute la calculator pentru aceste grafice sugerează utilizarea formulei:

$$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \qquad (2)$$

Valorile lui a, b şi c sînt trecute în tabelul 3.

Tabelul 3

CONSTANTELE a, b ŞI c PENTRU FIGURILE 8—10

Nr. figurii	Nr. dreptei sau curbei	Valoarea a	Valoarea b	Valoarea c
8	1	0,25940	386,76421	—
8	2	0,27528	372,11682	—
8	3	0,30925	351,68719	—
9	1	0,000686	—0,30953	518,39399
9	2	0,000453	—0,11874	500,46687
9	3	0,000298	—0,04079	502,92923
10	1	0,000312	—0,01307	514,87903
10	2	0,000422	—0,131168	520,73703
10	3	0,000700	—0,307061	577,28454

În graficele din figurile 11 şi 12 este ilustrată variaţia căderii de presiune, în funcţie de diametrul interior ($\varnothing_{it}$) al tuburilor de peliculizare-barbotare de lungimi diferite, aplicînd debite constante de apă şi de aer. Aceste grafice pot fi descrise matematic de următoarea ecuaţie:

$$y = e^b \cdot x^a \qquad (3)$$

Valorile lui a şi b sînt cuprinse în tabelul 4.

Tabelul 4

CONSTANTELE a ŞI b PENTRU FIGURILE 11 ŞI 12

Nr. figurii	Nr. curbei	Valoarea lui a	Valoarea lui b
11	1	—1,01808	9,20734
11	2	—0,50630	7,81546
12	1	—2,73734	15,89567

Eficacitatea aparatelor cu peliculă de lichid ascendentă-turbulentă este direct proporţională cu lungimea tuburilor de peliculizare-barbotare. În schimb, creşterea lungimii acestor tuburi presupune şi un consum crescînd de energie, ceea ce nu este de dorit. De aceea, din rezultatele obţinute anterior s-au ales cîteva, cu scopul de a putea descrie variaţia căderii de presiune, în funcţie de lungimea tuburilor de peliculizare-barbotare, la diferite debite de apă şi de aer. Aceste dependenţe sînt ilustrate de graficele din figura 13.

Se poate vedea că la 0,6 m³/h debit de apă şi 8 m³/h debit de aer, căderea de presiune, la un diametru interior al tubului de 18 mm, creşte liniar cu creşterea lungimii tubului de peliculizare-barbotare [putînd fi descrisă matematic de ecuaţia (1)], iar la diametre

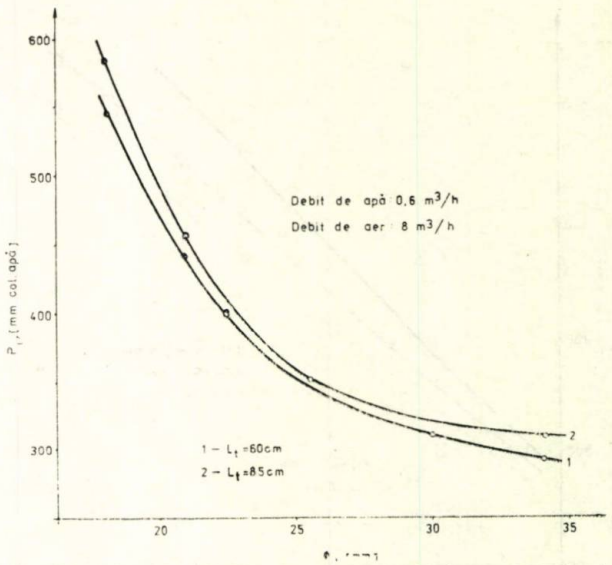


Fig. 11. Variaţia căderii de presiune (P_t), în funcţie de diametrul interior al tubului de peliculizare sau de barbotare ($\varnothing_{it}$): 1) L_t = 60 cm; 2) L_t = 85 cm.

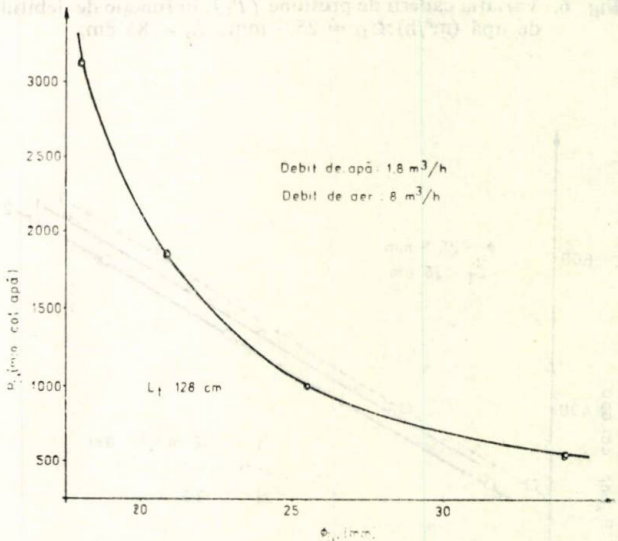


Fig. 12. Variaţia căderii de presiune (P_t), în funcţie de diametrul interior al tubului de peliculizare sau de barbotare, L_t = 128 cm.

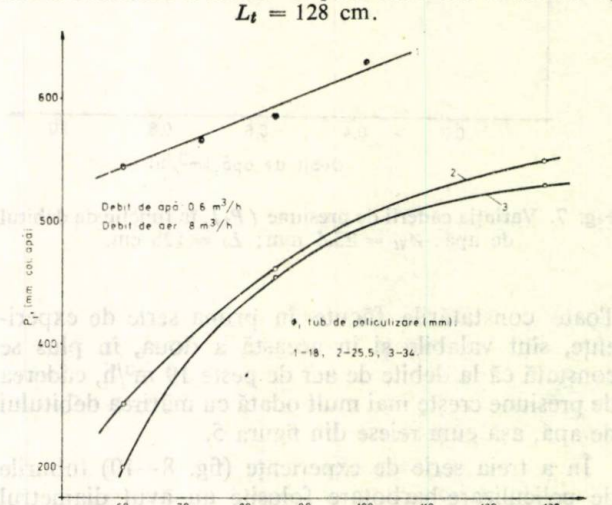


Fig. 13. Variaţia căderii de presiune (P_t), în funcţie de lungimea tubului de peliculizare sau barbotare (L_t); debitul de apă fiind de 0,6 m³/h, iar cel de aer 8 m³/h:
1) $\varnothing_{it}$ = 18 mm; 2) $\varnothing_{it}$ = 25,5 mm; 3) $\varnothing_{it}$ = 34 mm.

de 25,5 şi 34 mm, această creştere nu mai este liniară, putînd fi descrisă matematic de ecuaţia (2) curbele *2* şi *3* din figura 13).

Valorile constantelor *a*, *b* şi *c* sînt trecute în tabelul 5.

Tabelul 5

CONSTANTELE *a* ŞI *b*, *c* PENTRU FIGURA 13

Nr. figurii	Nr. dreptei sau curbei	Valoarea *a*	Valoarea *b*	Valoarea *c*
13	1	1,99506	419,0711	—
13	3	—0,15275	30,59758	—1063,85459

Concluzii

Diagramele şi corelaţiile prezentate permit, în limitele valorilor explorate, să se deducă căderea de presiune în aparat, în funcţie de principalii parametri de operare: diametrul şi lungimea tubului de peliculizare şi debitele de gaz şi de lichid. Aşa cum era de aşteptat, căderea de presiune scade cu mărirea diametrului şi creşte cu mărirea lungimii tubului şi a debitelor de fluid, fiind sub valorile măsurate în aparate de alt tip, cu performanţe similare.

Puternicele neliniarităţi ce apar în anumite condiţii la mărirea debitelor fluidelor s-ar putea datora unei modificări a regimului de curgere bifazică. Investigarea acestuia, precum şi a influenţei proprietăţilor fizice ale fluidelor (η ρ σ) şi includerea lor în criteriile hidrodinamice uzuale (Re, Fr, Eu) vor face obiectul unei alte comunicări.

Bibliografie

1. DINU, GH., Rev. Chim., (Bucureşti), 35, nr. 8, 1984, p. 669.
2. STANCU, Z., IVĂNUŞ, GH., COROBEA, M., COCIAŞU, C. A., ISBĂŞOIU, S., ANTON, I. şi BELIZARIE, E., Rev. Chim., (Bucureşti), 35, nr. 8, 1984, p. 677.
3. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 81993, 1983.
4. VODNÁR, I., Brevet R.S.R. nr. 89508, 1985.
5. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 75628, 1981.
6. VODNÁR, I. şi MUREŞAN, N., Culegere de studii şi cercetări economice, XIV, 1984, p. 169.
7. VODNAR, I., Studia Univ. „Babeş-Bolyai" Ser. Chemia, fasc. 1, 1985, sub tipar.
8. VODNAR, I., Rev. Chim., (Bucureşti) 32, nr. 5, 1981, p. 437.

Intrat în redacţie: 14.X.1986

recenzii

A. S. BANCIU şi A. POP. **„Spre chimia modernă"**. Ed: Albatros, Colecţia Cristal, Bucureşti, 1987, 139 pag.

Lucrarea se ocupă de un capitol al istoriei chimiei—alchimia şi reprezintă o noutate editorială în acest sens. Lucrări despre alchimie s-au mai publicat, disparat, în diverse, periodice sau capitole în lucrări generale. În dezvoltarea chimiei nu se poate ignora alchimia, care, practic, şi-a întins activitatea pe perioada a 15 secole, cu tot misticismul şi ermetismul de care se înconjura.

După cum se arată şi în prefaţa semnată de prof. dr. doc. ing. A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R.S.R., scopul achimiştilor era practic şi generos — căutarea pietrei filosofale pentru vindecarea bolilor şi a găsirii unei metode de a „fabrica" aur pentru înlăturarea sărăciei prin transmutarea metodelor comune.

Chimia modernă datorează foarte mult alchimiei ca descoperirea unor noi elemente şi compuşi chimici, ca: arsenul, stibiul, fosforul, alama, acidul sulfuric, acidul azotic, apa regală, acidul clorhidric, acidul acetic, sulfaţii, praful de puşcă, acidul succinic, acidul benzoic, sulfura de arsen etc., care stau la baza chimiei moderne.

De asemenea, o serie de operaţii şi procese ca: distilarea, cristalizarea, reducerea oxizilor metalici, obţinerea gudronului din cărbuni etc. au fost cunoscute de alchimişti. Unele noţiuni ca afinitatea (Albertus Magnus), unele aparate ca: alambicul, sistemul de distilare al colectorului de la distilarea alcoolului şi multe altele descoperiri de alchimişti se utilizează şi astăzi. Lucrarea debutează printr-o scurtă introducere. Un capitol se ocupă de prezentarea alchimiei în limite istorice şi geografice, arătîndu-se condiţiile istorice în care a apărut alchimia şi aria de răspîndire. În capitolul următor, se prezintă alchimia ca prechimie, ca precursoare a chimiei moderne. Multe din descoperirile alchimiştilor stau la baza chimiei contemporane. Un întreg capitol este consacrat lucrărilor unor alchimişti celebri ca Hermes Trismegistos, Geber, Albertus Magnus, Roger Bacon, care a introdus metoda experimentală în cercetare, Raymundus Lullus, care aplică logica matematică, Arnaldus Villanovanus, care a întrevăzut existenţa monoxidului de azot, Trevisan, Basilius Valentinus de care se leagă descoperirea şi utilizarea compuşilor antimoniului şi Henning Brand descoperitorul fosforului alb.

Într-un alt capitol intitulat „Alchimia se bifurcă" se arată că în jurul anului 1530, în rîndul alchimiştilor s-a produs o fisură, cei mai mulţi orientîndu-şi preocupările către activităţi practice. Astfel, Paracelsus, introduce primul termenul de chimie şi propune utilizarea unor substanţe pentru tratarea bolilor.

Un pas înainte este făcut de Van Helmont, care introduce termenul de gaz şi face experimente de chimie medicală. Tot în această perioadă, Vanuccio Biringuccio este precursorul teoriei flogisticului, care a avut un rol nefast în dezvoltarea chimiei; Georgius Agricola a jucat un rol important în mineralogie, iar Bernard Palissy este socotit părintele ceramicii; Andreas Libavius, de care se leagă primele observaţii asupra catalizei şi Johann Rudolf Glauber, care a descoperit sarea care-i poartă numele (sulfatul de sodiu). Separat, într-un capitol, sînt pomeniţi pe scurt primii chimişti moderni, Robert Boyle, Nicolas Lemery, Joseph Priestley, Karl Wilhelm Scheele, Henry Cavendish şi Martin Heinrich Klaproth, care se debarasează de vechile teorii ale alchimiştilor. Ultimul capitol din lucrare este consacrat lui Antoine Laurent Lavoisier, care, pe baza experienţelor riguroase întreprinse, a dat o lovitură hotărîtă teoriei flogisticului şi poate fi considerat, pe drept cuvînt, fondatorul chimiei moderne.

Lucrarea este utilă celor care vor să cunoască drumul parcurs de chimie, de la o activitate empirică la una practică, ştiinţifică. După cum se arată în prefaţă „Cartea se va citi cu interes atît de cei doritori să cunoască meandrele parcurse de gîndirea omenească pînă la eliberarea de superstiţii şi fantasme, cît şi de chimiştii care vor să afle mai multe despre „rădăcinile" lor pierdute în negura istoriei ori în zilele îngălbenite ale vechilor manuscrise şi gravuri".

C. A. COCIAŞU

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Model matematic al transferului de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă

I. Curgerea în interiorul picăturii

C.Z.: 681.5.015: 66.012.2

Lucrarea propune și dezvoltă o tehnică experimentală și un model fizic al curgerii din interiorul picăturii. Se analizează influența hidrodinamicii sistemului picătură — fază continuă asupra cantității de substanță transferată. Modelul fizic propus se va utiliza la construcția unui model matematic privind transferul de masă de la picătură în formare la medii continue în curgere vîscoasă.

The paper proposes and develops an experimental method and a physical flow model within the droplet. The influence of the hydrodynamics of the droplet — continuous phase system on the quantity of transfered substance is analysed The physical model proposed will be used to a mathematical model regarding the mass transfer from a forming droplet to continuous viscuous flow liquids.

В работе предлагаются экспериментальная техника и физическая модель течения внутри капли. Анализируется влияние гидродинамики системы: капля-непрерывная фаза на количество передаваемого вещества. Предложенная физическая модель будет использована при составлении математической модели массопередачи от образующейся капли к непрерывным вязкотекущим средам.

Deși transferul de masă în sisteme disperse este studiat în numeroase lucrări cu caracter teoretic și experimental, rezultatele obținute pînă acum evidențiază necesitatea unor noi lucrări care să permită formularea unor modele mai apropiate de realitate, care să furnizeze relații de calcul cu caracter mai general.

În acest sens, în lucrarea de față, pe baza informațiilor din literatură și a datelor experimentale proprii, se propune și se soluționează un model matematic al transferului de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. Se analizează cazul în care rezistența la transferul de masă este înglobată în interiorul picăturii. Modelul matematic este complex și, pentru formularea sa, se impune, în primul rînd, analiza curgerii în interiorul picăturii în formare și influența acesteia asupra cantității de substanță transferată. În studiul efectuat de către H e e r t j e s și colaboratorii [1] pentru evidențierea circulației interne și a transferului de masă la formarea picăturilor de izobutanol în apă, s-a marcat lichidul din picătură cu clorură de cobalt, a cărui culoare virează de la albastru la roz în prezența apei. Pentru timpi de contact mai mici de 1,5 s, s-a semnalat o zonă roz la baza picăturii și un strat foarte subțire de aceeași culoare la interfață. Cu scăderea timpului de formare, zona roz de la baza picăturii avansează spre interior cu o viteză dependentă de timpul de formare. În acest domeniu, devine vizibilă circulația din picătură. Experiența evidențiază circulația internă din picătură, dar și faptul că zona cea mai activă a transferului de masă se află în partea inferioară a picăturii, așa cum s-a menționat și în lucrarea [2].

La timpi de formare mai mari de 1,5 s, adică la valori ale criteriului Reynolds mai mici de 10, în picătură nu se observă circulația internă; picăturile se comportă ca o sferă rigidă.

Studii asemănătoare au efectuat G a r n e r și colab. [3], prezentînd observații calitative asupra circulației interne din picătura în formare. La timpi mari de formare, picătura poate fi considerată corp rigid; la timpi medii de formare, apare mișcare în picătură, mișcare care intensifică transferul de masă; iar la timpi mici de formare, circulația în picătură este intensă.

Semnalarea apariției curgerii în picătură sau a circulației interne pe baza criteriului Reynolds este dificilă, deoarece rezultatele publicate în literatură depind de geometria și umectabilitatea sistemului de formare, de proprietățile fizice ale sistemelor, de condițiile de operare, de prezența impurităților etc. În studiile elaborate de C o u l s o n și S k i n n e r [4], G r o o t h n i s și K r a m m e r [5], D i x o n și R u s s e l l [6] se evidențiază că la $Re > 40$ circulația internă în picătură este intensă și că o îmbunătățire, în continuare, a condițiilor hidrodinamice nu influențează substanțial cantitatea de substanță transferată.

C o n s t a n t și C a l v e r t [7], P a n n o și C a l v e r t [8], R y a n și H e i d e g e r [9] constată că la valori ale criteriului Reynolds cuprinse

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic București — Facultatea de Tehnologie Chimică.

între 10—40 cantitatea de substanță transferată depinde de hidrodinamica sistemului.

Burkhart, Wathers și Sharer [10], reluînd tehnica experimentală din lucrarea [7] raportează observațiile calitative din figura 1 *a*, *b* și *c* asupra modelului de curgere din picătură. În aceeași lucrare,

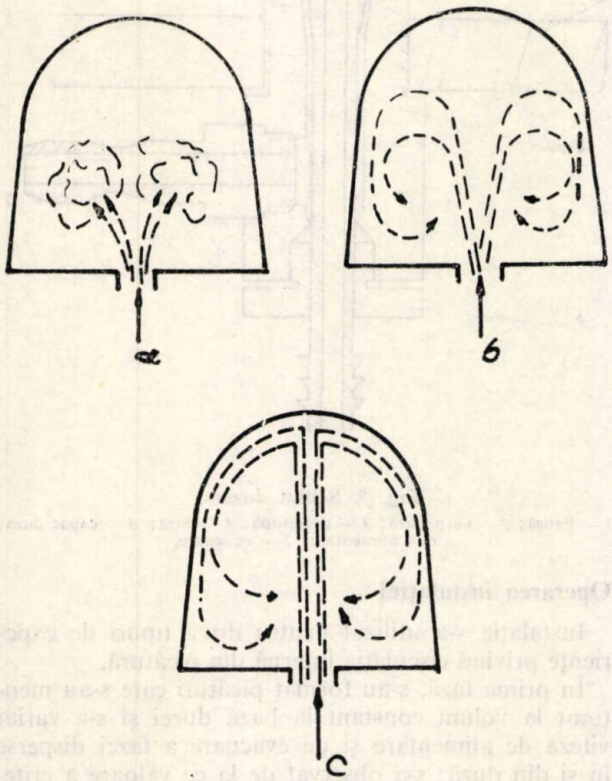


Fig. 1. Modele ale curgerii în picătură la diferite valori ale criteriului Reynolds ($\eta = 1 \div 5$ cP).

se discută influența viscozității fazei disperse asupra circulației din picătură și se corelează cantitatea de substanță transferată cu hidrodinamica din interiorul acesteia. Rezultatele experimentale prezentate în figura 2 evidențiază intensificarea realizată de apariția și dezvoltarea curgerii din picătură în domeniul de variație a criteriului Reynolds cuprins între 10 și 30 asupra cantității de substanță transferată.

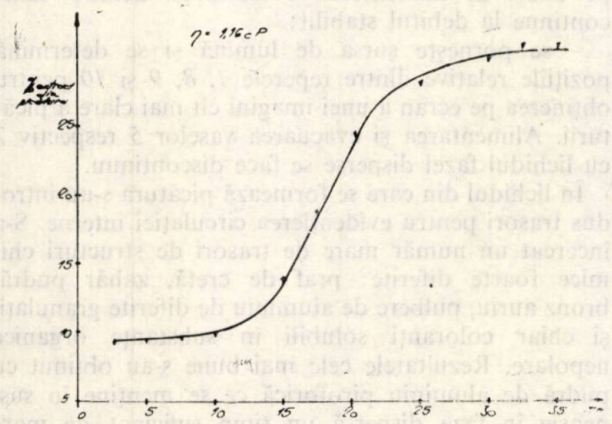


Fig. 2. Variația cantității de substanță extrasă din picătură, în funcție de criteriul Reynolds.

Humphrey, Hummel și Smith [11] notează că, la viteze mici de formare, creșterea picăturii este, în principal, radială fără circulația lichidului în interior. La creșterea vitezei de formare, se accentuează unidirecționalitatea curgerii în picătură, asemănător cu tipul celei prezentate în figura 1 *c*.

Circulația internă din picătură este influențată de prezența substanțelor tensioactive la interfață. Se demonstrează că, de la o anumită concentrație a acestora, mișcarea în interiorul picăturii este blocată, deoarece se creează o barieră lîngă interfață care amortizează mișcarea. Circulația din picătură este favorizată de diametre mai mici ale sistemelor de generare [9], de viscozitatea redusă a fazei disperse, de raportul dintre debitele fazelor continue și disperse și de umectabilitatea duzelor de formare [12].

Lucrările analizate, cu mici excepții [9], studiază circulația internă la formare în medii continue stagnate.

În această lucrare, reluînd tehnica propusă în [10], se studiază influența debitului fazei continue și a proprietăților fizice ale acestuia asupra curgerii din picătură.

Descrierea instalației experimentale

Instalația experimentală prezentată în figura 3 este alcătuită dintr-o coloană din sticlă cu secțiune dreptunghiulară, prevăzută la ambele capete cu flanșe

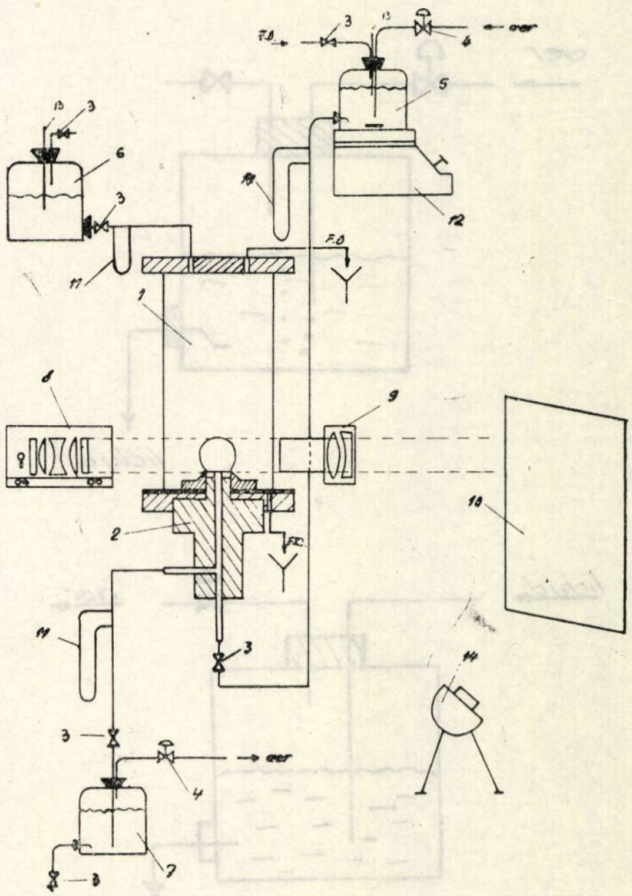


Fig. 3. Schița instalației experimentale:
1 — coloană; *2* — duză; *3* — clemă Hoffmann; *4* — ventil cu ac; *5* — dispozitiv pentru reglarea debitului pentru alimentarea cu fază dispersă; *6* — dispozitiv pentru reglarea debitului pentru alimentarea cu fază continuă; *7* — vas Boyle-Mariotte pentru evacuarea fazei disperse; *8* — sursă de lumină; *9* — obiectiv; *10* — ecran; *11* — fluometru; *12* — plită magnetică; *13* — termometru; *14* — aparat de filmat.

din material transparent, prinse cu prezoane şi etanşate cu garnituri de cauciuc. În placa inferioară a coloanei sînt montate duza pentru formarea picăturilor şi ştuţul pentru evacuarea lichidului fazei continue. La partea superioară, coloana este prevăzută cu ştuţuri pentru alimentarea fazei continue şi evacuarea fazei disperse. Coloana este amplasată într-un ansamblu compus dintr-o sursă de lumină, un sistem de lentile şi un ecran pe care se proiectează picătura în formare. Imaginea clară şi mărită pînă la dimensiunea de 0,75/0,75 m se obţine prin testarea poziţiei relative dintre sursa de lumină, coloană, obiectiv şi ecran. Imagini foarte clare s-au obţinut la montarea duzei în coloană, lîngă peretele opus sursei de lumină. Debitele fazelor continuă şi dispersă s-au măsurat cu fluometre etalonate în prealabil şi s-au menţinut constante prin intermediul dispozitivelor pentru reglarea debitelor. Precauţii speciale a impus menţinerea constantă, la o valoare bine determinată, a debitului fazei disperse, deoarece acesta are valori deosebit de mici. Sistemul prezentat în figura 4 a corespuns condiţiilor de operare din instalaţie şi a înlocuit utilaje de tipul pompelor dozatoare.

Termometrele montate în vasele *5* şi *6* au măsurat temperatura fazei disperse şi continue.

Schiţa duzei de tip special, construită din teflon armat cu fibră de sticlă utilizată şi în lucrarea [10] este prezentată în figura 5.

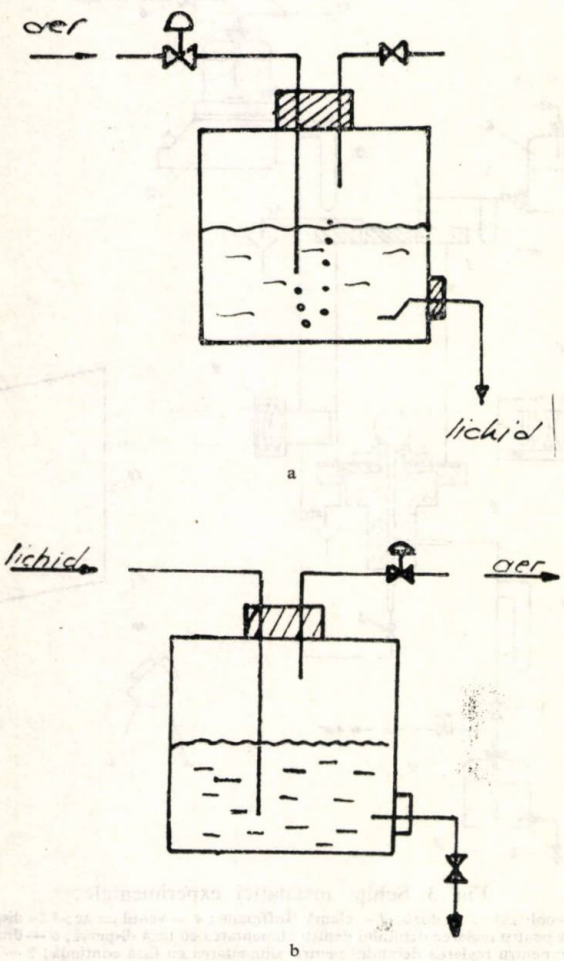


Fig. 4. Modul de funcţionare a dispozitivelor pentru reglarea debitelor fazelor dispersă *(a)* şi continuă *(b)*.

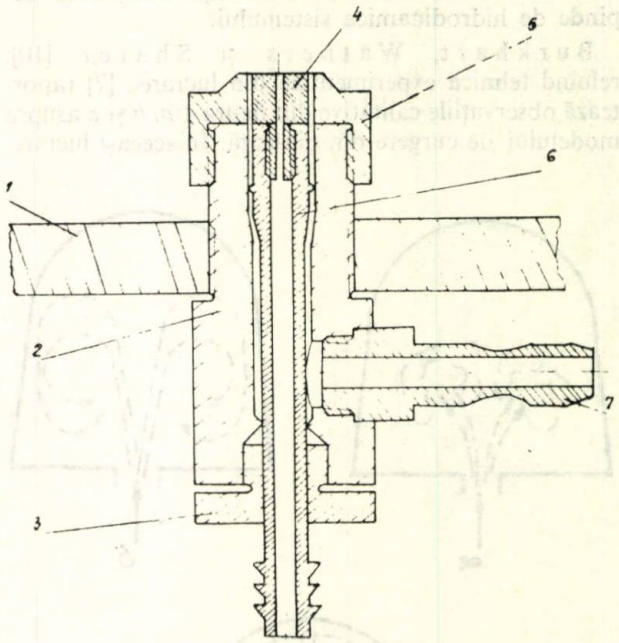


Fig. 5. Schiţa duzei:
1 — flanşă; *2* — corp duză; *3* — presetupă; *4* — duză; *5* — capac duză; *6* — alimentare; *7* — evacuare.

Operarea instalaţiei

Instalaţia s-a utilizat pentru două tipuri de experienţe privind circulaţia internă din picătură.

În prima fază, s-au format picături care s-au menţinut la volum constant la baza duzei şi s-a variat viteza de alimentare şi de evacuare a fazei disperse în şi din duză; s-a observat de la ce valoare a criteriului Reynolds circulaţia internă devine sesizabilă cu ochiul liber.

În a doua variantă, s-au format picături cu debit constant de alimentare şi s-a observat influenţa vitezei de înaintare a picăturii şi a vitezei fazei continue asupra circulaţiei interne din picătură.

În primul caz instalaţia funcţionează astfel:

— se reglează debitul fazei disperse, după realizarea echilibrului hidrostatic, din ventilul cu ac al vasului *5*, la valoarea stabilită. Se reglează debitul de evacuare al fazei disperse din ventilul cu ac al vasului *7*. Se formează prima picătură care se menţine pe duză. Se alimentează coloana cu lichidul fazei continue la debitul stabilit;

— se porneşte sursa de lumină şi se determină poziţiile relative dintre reperele *1*, *8*, *9* şi *10* pentru obţinerea pe ecran a unei imagini cît mai clare a picăturii. Alimentarea şi evacuarea vaselor *5* respectiv *7* cu lichidul fazei disperse se face discontinuu.

În lichidul din care se formează picătura s-au introdus trasori pentru evidenţierea circulaţiei interne. S-a încercat un număr mare de trasori de structuri chimice foarte diferite: praf de cretă, zahăr pudră, bronz auriu, pulbere de aluminiu de diferite granulaţii şi chiar coloranţi solubili în substanţe organice nepolare. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu pudră de aluminiu piroforică ce se menţine în suspensie în faza dispersă un timp suficient de mare pentru a permite o bună vizualizare a circulaţiei interne din picătură. La alimentare, suspensia fază

dispersă — trasor s-a menținut în echilibru cu agitatorul magnetic *12*.

Debitul fazei disperse s-a variat între 0,02—0,2 m^3/s. În a doua variantă de operare a instalației, se închide traseul pe care se află vasul *7* și faza dispersă se evacuează pe la partea superioară a coloanei. Debitul fazei continue variază între 1—10 cm^3/s.

Sistemele cu care s-a operat sînt faza dispersă benzen, iar faza continuă s-a modificat pe parcursul determinărilor, după cum urmează:

— apă distilată;

— soluție apoasă de CMC 0,2% (CMC — carboximetilceluloză);

— soluție apoasă de CMC 0,5%;

— soluție apoasă de PAM 0,5% (PAM — poliacrilamidă);

— soluție apoasă de PAM 1%.

Caracteristicile reologice ale soluțiilor apoase de polimeri utilizate s-au determinat cu viscozimetrul Rheotest 2 și sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII MODELULUI OSTWALD DE WAELE PENTRU SOLUȚIILE DE POLIMERI CU CARE S-A OPERAT

Nr. crt.	Denumirea soluției	Concentrația, %	n
1	Soluție CMC	0,2	0,987
2	Soluție CMC	0,5	0,963
3	Soluție PAM	0,5	1,113
4	Soluție PAM	1	1,192

Pentru evitarea introducerii impurităților în sistem, duza s-a spălat cu amestec cromic înaintea fiecărui set de determinări.

Rezultate experimentale

Conform modului de operare a instalației, în prima variantă se analizează calitativ influența debitului fazei disperse asupra mișcării din picătură. La fel ca în lucrarea [10], s-a constatat că, în picătura deja formată, în faza continuă stagnantă, circulația lichidului în interiorul picăturii este sesizabilă de la valori ale criteriului Reynolds mai mari decît 9 și este intensă la valori mai mari de 35.

Pentru $Re \leqslant 5$ se observă o orientare parabolică a lichidului la ieșirea din duză. Modul de construcție a duzei creează, la viteze foarte mici de formare, o zonă de scurtcircuitare a traseului lichidului din picătură, între alimentare și evacuare. Din această cauză, experiențele efectuate în acest domeniu de viteze nu sînt concludente.

Formarea cu desprindere a picăturii, din cadrul variantei a doua de operare a instalației oferă informații corecte asupra modelului de curgere din picătura în formare. În aceste condiții, în cazul fazei lichide stagnante, mișcarea în picătură apare la $Re \geqslant 8{,}5$ și este intensă de la $Re \geqslant 35{,}5$. Curgerea in contracurent a fazei continue cu direcția de formare a picăturii frînează mișcarea din picătură, în timp ce curgerea în echicurent o accelerează. La aceeași viteză a fazei continue, influența sensului de curgere este cu atît mai pregnantă cu cît viteza de formare a picăturii este mai mare.

În domeniul vitezelor mici de formare, în faza incipientă de formare, se observă o circulație în picătură care se atenuează cu creșterea volumului picăturii.

Variația viscozității fazei continue prin înlocuirea apei distilate cu soluții apoase de CMC și PAM nu induce modificări semnificative ale curgerii interne din picătură.

Observațiile calitative făcute cu ochiul liber pe ecranul instalației nu se regăsesc pe fotografiile developate de pe filmul experiențelor, din cauza sensibilității reduse a filmului utilizat și a trasorului de aluminiu, care, în timpul formării picăturii, se împrăștie în întreg domeniul delimitat de acesta.

Model fizic al curgerii din picătura în formare

Pe baza experiențelor efectuate se propune pentru interiorul picăturii modelul de curgere schițat în figurile 6 și 7.

Se observă că modelul curgerii se structurează pe etapele de formare în care se împarte convențional evoluția picăturii. În prima etapă, cînd picătura se aproximează cu o calotă sferică, se presupune că circulația în picătură este de tip Hadamard-Rybczynski.

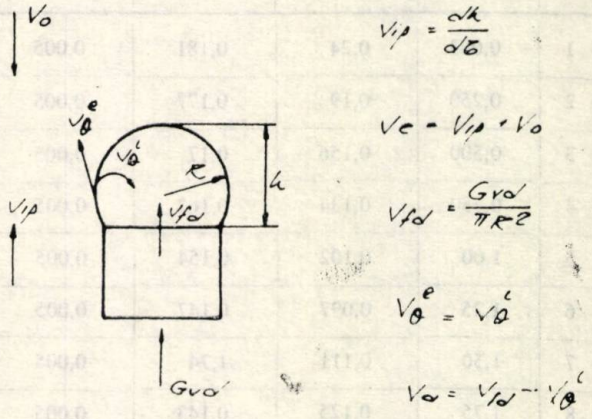


Fig. 6. Model fizic al curgerii din picătură în etapa I de formare.

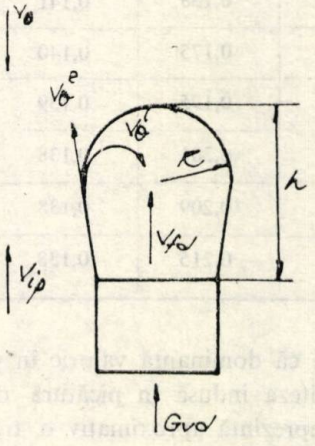


Fig. 9. Model fizic al curgerii din picătură în etapa a II-a de formare.

Viteza din interiorul picăturii, după cum indică şi relaţiile de calcul aferente figurii 6, este rezultanta vitezelor v_{fd} şi v_θ^i. Viteza fazei continue se obţine prin însumarea algebrică a vitezei propriu-zise, a vitezei continue v_0 şi a vitezei generată de deplasarea lichidului fazei continue prin înaintarea picăturii în formare v_{ip}; valoric $v_{ip} \gg v_0$. Conform modelului fizic, se constată că mişcarea în picătură este frînată de viteza indusă de faza continuă în picătură.

În a doua etapă de formare, din figura 7, picătura se aproximează printr-o calotă sferică racordată la un trunchi de con. În zona tronconică, cîmpul de viteze rezultant este de tip parabolic, în timp ce în calota sferică este descris de modelul Hadamard-Rybczynski.

În calculul cîmpului de viteze, este importantă valoarea relativă a celor trei componente ale vitezei v_0, v_{ip} şi v_{fd} şi influenţa lor asupra dinamicii formării picăturii. În tabelul 2, sînt prezentate valorile calculate ale acestor viteze în evoluţia unei picături cu $\tau_f = 3{,}63$ s.

Tabelul 2

VALORILE COMPONENTELOR CÎMPULUI DE VITEZĂ ALE MODELULUI FIZIC PROPUS PENTRU CURGEREA ÎN PICĂTURĂ.

Nr. crt.	τ, s	v_{ip}, $\frac{cm}{s}$	v_{fd}, $\frac{cm}{s}$	v_0, $\frac{m}{s}$
1	0,083	0,24	0,181	0,005
2	0,250	0,19	0,177	0,005
3	0,500	0,156	0,17	0,005
4	0,750	0,134	0,162	0,005
5	1,00	0,102	0,154	0,005
6	1,25	0,097	0,147	0,005
7	1,50	0,111	1,74	0,005
8	1,75	0,125	0,143	0,005
9	2,0	0,142	0,142	0,005
10	2,25	0,158	0,141	0,005
11	2,5	0,175	0,140	0,005
12	2,75	0,195	0,139	0,005
13	3,0	0,201	0,138	0,005
14	3,25	0,209	0,138	0,005
15	3,50	0,215	0,138	0,005

Se constată că dominantă valoric în picătură este viteza v_{fd}. Viteza indusă în picătură de înaintarea picăturii v_θ^e reprezintă aproximativ o treime din v_{ip} şi, în consecinţă, valoarea acesteia reduce, dar nu poate să blocheze mişcarea din picătură.

Influenţa vitezei fazei continue este complexă. Valoric, aceasta nu modifică sesizabil valoarea vitezei de înaintare a picăturii prin însumare algebrică, dar, aşa cum s-a arătat în lucrarea [14], această viteză acţionează asupra masei de lichid adiacentă picăturii şi, în acest mod, facilitează sau îngreunează înaintarea picăturii în fază continuă.

Comparaţia făcută în figura 8 între viteza de înaintare v_{ip} măsurată pe film şi calculată cu modelul propus în lucrarea [14] relevă o bună concordanţă.

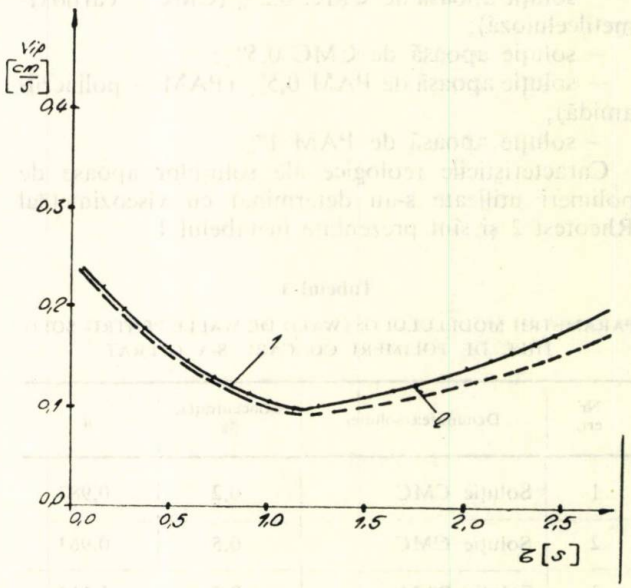


Fig. 8. Comparaţie între valoarea vitezei v_{ip} calculată cu modelul propus în lucrarea [14] şi măsurată experimental pentru $\tau_f = 3{,}63$ s, $v_0 = 5.10^{-5}$ m/s.

Concluzii

1. S-a construit o instalaţie de laborator, care a furnizat informaţii utile în legătură cu circulaţia internă din picătura în formare.

2. S-a propus un model fizic al curgerii din interiorul picăturii, model care evidenţiază componentele cîmpului de viteză şi importanţa acestora.

Notaţii

d_D — diametrul duzei, m
G_{vd} — debitul fazei disperse, m³/s
h — înălţimea picăturii, m
n — indicele de nenewtonitate al modelului Ostwald de Waele
Re — criteriul Reynolds, $\mathrm{Re} = \frac{V_D \cdot d_D \rho}{\eta}$
R — raza picăturii, m
v_0 — viteza fazei continue, m/s
v_D — viteza prin duză, $v_D = \frac{4G_{vd}}{\pi d_D^2}$, $\frac{m}{s}$
v_a — viteza aparentă, m/s
v_θ^i, v_θ^e — componenta tangenţială la interfaţă a vitezei din interiorul, respectiv exteriorul picăturii, m/s
v_{fd} — viteza fazei disperse în picătură, m/s
v_{ip} — viteza de înaintare a picăturii, $V_{ip} = \frac{dh}{d\tau}$, $\frac{m}{s}$
η — viscozitetea dinamică, N·s/m²
ρ — densitatea, kg/m³
τ — timpul, s.

(Continuare la pagina 1014)

MARGARETA CRAIU
RODICA MARCHIDAN
NICOLAE STĂNICĂ

Caracterizarea prin spectroscopie de reflexie difuză în UV/vizibil a speciilor de nichel prezente în sisteme $NiO—Al_2O_3$ obținute prin diferite metode

II. Corelarea modului de legare a nichelului de suport în forma oxidică cu comportarea la reducere

C.Z.: 543:423:546.74

În formele oxidice ale unor probe de Ni/alumină, preparate prin amestecare mecanică de oxizi sau prin impregnare, au fost identificate cu ajutorul spectrelor electronice obținute prin spectroscopie de reflexie difuză cîteva specii distincte ale nichelului, determinate de procentul de nichel, metoda de preparare și temperatura de calcinare. Comportarea diferită la reducerea în hidrogen, la temperatură joasă (400°C) și ridicată (800°C) a formelor oxidice corespunzătoare a putut fi explicată pe baza spectrelor electronice.

The electronic spectra obtained by diffuse reflectance spectroscopy for the oxidic forms of Ni/alumina samples prepared by impregnation or mechanical mixing of oxides indicated the presence of distinct nickel species depending on the method of preparation, nickel content and thermal treatment. An explanation for their different reducibilities in hydrogen at low and high temperatures (400 and 800°C) could be given based on the electronic spectra of the corresponding oxidic forms.

В окисных формах проб Ni/глинозем, приготовленных механическим смешением окисей или пропиткой были идентифицированы с помощью электронных спектров, полученных спектроскопией диффузного отражения, некоторые различные виды никеля, зависящие от содержжания никеля, метода приготовления и температуры прокаливания. Разное поведение при восстановлении водородом, при низкой (400 °C) и высокой (800 °C) температурах соответствующих окисных форм интерпретировалось на основе электронных спектров.

Într-un articol anterior [1] s-a arătat că spectrele de reflexie difuză ale sistemului $NiO—Al_2O_3$ diferă mult în funcție de metoda de preparare, conținutul de nichel și tratamentul termic aplicat și că această metodă spectrală este adecvată pentru studiul interacțiunii nichelului cu suportul. Astfel, spectrele electronice obținute prin spectroscopie de reflexie difuză (RD) au pus în evidență intrarea în rețeaua alumineisuport a ionilor de Ni^{2+} prin calcinare, în probe pentru care spectroscopia în IR și difracția de raze X nu sesizau nici o schimbare de fază cristalină sau legătură chimică.

Tratarea în hidrogen la temperaturi joase și ridicate a unor asemenea probe, despre care este vorba în acest articol, a scos în evidență și comportarea diferită la reducere a acestora, determinată, desigur, de structura diferită a formelor oxidice corespunzătoare și de interacțiunea dintre componenta activă și suport.

Prima încercare de folosire a spectroscopiei de reflexie difuză, alături de alte metode fizico-chimice, pentru studiul structurii formelor oxidice ale catalizatorilor de Ni/alumină a fost făcută de S w i f t și colaboratorii [2] în 1966. Cîțiva ani mai tîrziu, în 1971, apare lucrarea lui Lo J a c o n o, C i m i n o și colaboratorii [3] socotită de atunci de referință pentru acest domeniu, care folosește pentru atribuirea benzilor electronice studiile făcute de S c h m i t z-D u M o n t și colaboratorii [4] prin spectroscopie RD asupra sistemelor $Ni_xZn_{1-x}O$ și $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$. Autorii urmăresc identificarea pe această cale a ionilor de Ni^{2+} în înconjurare octaedrică și tetraedrică din rețeaua aluminei, în probe de impregnare cu conținut mic de nichel și temperatură relativ ridicată de calcinare, și nu diferențierea speciilor de nichel care pot să apară în probe cu diferite conținuturi de nichel, preparate prin diferite metode și calcinate la diferite temperaturi.

În paralel, două grupuri de cercetători sovietici, D z i s k o, B o r i s o v a și colaboratorii [5, 6] și T a l i p o v, V o r o b i o v, S a r i p o v și colaboratorii [7—10] aplică, de asemenea, spectroscopia RD pentru studiul sistemului $NiO—Al_2O_3$, primii comparînd numai spectrele RD ale probelor de catalizatori cu spectrul RD al oxidului de nichel liber, ceilalți folosind pentru atribuirea benzilor electronice spec-

Fiz. MARGARETA CRAIU, dr. fiz. RODICA MARCHIDAN și chim. NICOLAE STĂNICĂ, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

trele ionilor tetraedrici $(NiCl_4)^{2-}$ și $(NiBr_4)^{2-}$ [11], precum și, mai tîrziu, datele din lucrarea [3]. Aceștia din urmă folosesc spectroscopia RD în încercarea de a stabili structura diferitelor „stări ale componentei active" din forma oxidică a probelor, identificate, de fapt, în curbele de reducere termoprogramată ca maxime de consum de hidrogen situate la temperaturi diferite.

Obiectul acestei lucrări îl constituie punerea în evidență prin spectroscopie RD a unor specii de nichel diferențiate atît prin spectrul electronic, cît și prin comportarea lor la reducere la temperatură joasă și ridicată.

Partea experimentală

Condițiile de obținere a probelor sînt descrise în tabelul 1. Spectrele de reflexie difuză în UV/vizibil au fost obținute în domeniul 200—800 nm cu un spectrometru Cary 118, folosind probe pulverulente și MgO ca referință.

Tabelul 1

CONDIȚII DE PREPARARE A PROBELOR

Proba	Metoda de preparare	Temp. de calcinare, °C	Concentrație nichel, %gr
NiO	Calcinarea azotatului de nichel	650	78,6
A1	Amestec mecanic de NiO și γ-Al_2O_3	250	12,0
A2	Amestec mecanic de NiO și γ-Al_2O_3	600	12,6
A3	Amestec mecanic de NiO și γ-Al_2O_3	900	10,2
I1	Impregnare cu azotat de Ni/γ-Al_2O_3	250	1,5
I2	Impregnare cu azotat de Ni/γ-Al_2O_3	600	3,5
I3	Impregnare cu azotat de Ni/γ-Al_2O_3	250	11,0
I4	Impregnare cu azotat de Ni/proba A3	600	12,4 *

Din care 10% provin din suport și 2% din impregnare

Reducerea probelor a fost efectuată în flux de hidrogen (purificat pe catalizator BTS și uscat pe trapă de azot lichid) cu o viteză volumară de 2 000 h^{-1}, la două temperaturi, 400 și 800°C, timp de 10 h. Regimul de creștere a temperaturii pînă la temperatura de reducere a fost liniar, cu 3°C/min.

Gradul de reducere a nichelului, α, exprimat în procente de greutate de nichel metalic din nichelul total existent în probă, a fost determinat prin măsurători de magnetizare (σ), efectuate la temperatura camerei, cu un permeametru de curent alternativ [12, 13]. Prin extrapolarea curbelor $\sigma(H)$ la intensități mari ale cîmpului magnetic, s-a determinat pentru fiecare probă magnetizarea la saturație σ_S, care este proporțională cu numărul de atomi de nichel metalic din probă: $\sigma_S = \mu N$, unde μ este momentul magnetic al unui atom de nichel. Ca etalon s-a folosit o probă de 1 g nichel metalic pulbere, pentru care s-a determinat magnetizarea la saturație $\sigma_S^0 = \mu N_0$, unde N_0 este numărul de atomi de nichel dintr-un gram de nichel. Gradul de reducere a unei probe de catalizator de masă m avînd o concentrație c de nichel total, redus și neredus (sau $N_t = mcN_0$ atomi de nichel) este calculat, conform definiției sale, din valorile magnetizării la saturație:

$$\alpha = \frac{N}{N_t} \cdot 100 = \frac{N}{mcN_0} \cdot 100 = \frac{\sigma_S}{mc\sigma_S^0} \cdot 100$$

Rezultate și discuții

În figura 1 sînt prezentate spectrele electronice obținute prin spectroscopie RD pentru probele *A*, preparate prin amestecare mecanică de oxizi (linie întreruptă) și pentru probele *I*, preparate prin impregnare (linie continuă). Pentru interpretarea rezultatelor vor fi folosite aici numai unele dintre benzile electronice observate, în conformitate cu argumentația din articolul anterior [1], lăsînd pentru o lucrare ulterioară discutarea atribuirii riguroase a tuturor benzilor observate în spectrul RD la diferite tranziții electronice care au loc în sistemul NiO — Al_2O_3. Se va considera, deci, caracteristică pentru ionul de Ni^{2+} aflat în înconjurare octaedrică de ioni de O^{2-} din rețeaua NiO banda de la 415 nm, iar apariția benzii de la 595 nm, caracteristică Ni^{2+} tetraedric, ca semn al intrării ionilor de Ni^{2+} în rețeaua aluminei. Această convenție neglijează, desigur, ionii de Ni^{2+} intrați în interstițiile octaedrice ale rețelei de γ-alumină, simultan cu cei intrați în pozițiile tetraedrice [14—16] și care vor fi tratați într-o altă lucrare. Se vor folosi, de asemenea, pentru interpretarea rezultatelor, benzile de absorbție largi și intense observate sub 350 nm,

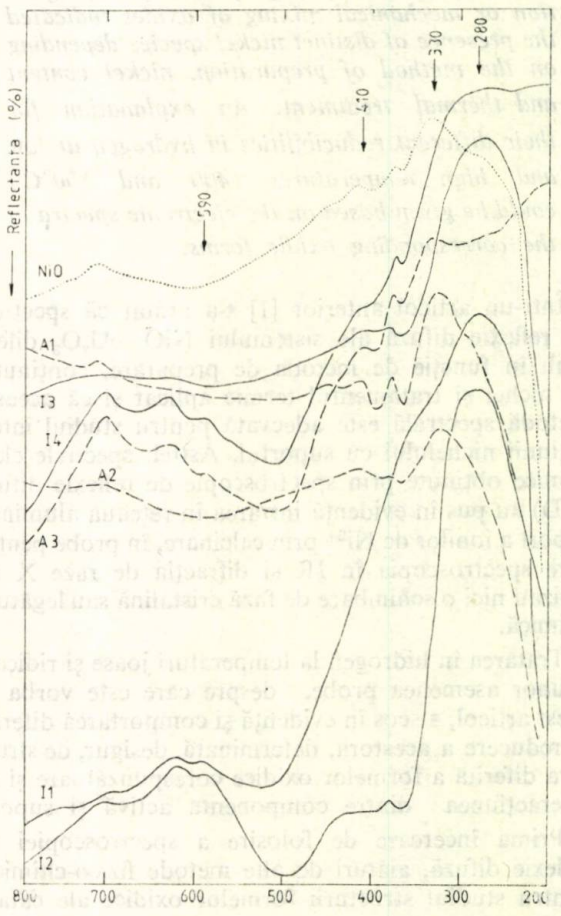


Fig. 1. Spectrele electronice ale formei oxidice a probelor, obținute prin spectroscopie de reflexie difuză.

care nu mai pot fi atribuite în nici un caz tranzițiilor interne *d-d* ale ionului de Ni^{2+}, aflat în înconjurare de ioni de O^{2-} [4, 17], ci, probabil, unui proces de transfer de sarcină (bandă CT) [17], ca și absorbția nestructurată, intensă, care indică prezența oxidului de nichel negru [17].

Prin corelarea spectrelor RD (fig. 1) cu condițiile de preparare care deosebesc probele între ele (tabelul 1), a fost pusă în evidență prezența cîtorva specii distincte de nichel, care s-au caracterizat, așa cum se va vedea mai departe, și prin comportări diferite la reducere.

Astfel, spectrele RD ale tuturor *probelor de amestec mecanic*, care seamănă, cum era de așteptat, cu spectrul NiO „masiv" [18] obținut prin calcinarea azotatului de nichel, indică prezența ionului de Ni^{2+} aflat în înconjurare octaedrică de ioni de O^{2-} în rețea de NiO (bandă *d-d* la ~ 410 nm, absorbție nestructurată intensă, caracteristică oxidului de nichel de culoare neagră și banda CT de la ~ 330 nm). În proba A3, calcinată la temperatură ridicată (900°C), apar în plus și ioni de Ni^{2+} intrați în rețeaua aluminei [1] (bandă *d-d* la ~ 590 nm).

Caracteristic tuturor *probelor de impregnare* este lipsa din spectru a benzii CT de la 330 nm, care era tipică tuturor probelor de amestec mecanic, și apariția unui maxim larg și intens de absorbție sub 300 nm, la ~ 280 nm. În rest, spectrele diferă mult între ele în funcție de conținutul de nichel, de tipul de suport și de tratamentul termic. Astfel, în proba I3, cu mult nichel (11%) și calcinată la temperatură joasă (250°C), sînt prezenți ioni de Ni^{2+} în înconjurare octaedrică de ioni de O^{2-} proprie NiO (banda la 410 nm și absorbția nestructurată, intensă). Datorită, însă, lipsei benzii CT de la 330 nm și apariției unei benzi largi și intense sub 300 nm, nu mai poate fi vorba în cazul acestor probe de NiO „masiv", ca în probele de amestec mecanic, ci de un oxid de nichel pe care îl vom numi „de impregnare".

În schimb, în probele I1 și I2, cu puțin nichel (1,5—3%), este preponderent ionul de Ni^{2+} intrat în rețeaua aluminei [1] (banda de la 590 nm). Trebuie menționat că spectrele acestor două probe, calcinate la temperaturi diferite, nu sînt totuși identice — fără a intra aici în detalii — dar că în nici un caz banda de la 410 nm, caracteristică Ni^{2+} în înconjurare octaedrică din NiO, nu apare în vreunul dintre ele.

Proba I4, mai complicată ca metodă de preparare (tabelul 1), reprezintă o impregnare cu puțin nichel (2%) și calcinare la 600°C, deci asemănătoare cu I2; se deosebește, însă, de aceasta prin suportul folosit, care nu este o γ-alumină pură ca la I2, ci chiar proba A3. Acesta este un suport de temperatură ridicată care conține și nichel, parțial intrat în rețeaua aluminei, după cum s-a văzut. Spectrul RD al probei I4 indică prezența celor două tipuri de ioni de Ni^{2+} tipici probei A2 și, în plus, identificat prin banda situată sub 300 nm, NiO de impregnare.

După cum rezultă din aceste constatări, speciile de nichel puse în evidență prin spectroscopie RD se deosebesc între ele prin benzile corespunzătoare tranzițiilor interne *d-d* ale ionului de Ni^{2+}, prin poziția benzii CT și prin prezența unei absorbții nestructurate.

S-a stabilit astfel pînă acum, pe baza spectrelor, existența a trei specii diferite de nichel, distincte spectral, în formele oxidice ale probelor studiate, și anume: 1) Ni^{2+} în înconjurare octaedrică de ioni O^{2-} în rețea de NiO, caracterizat spectral printr-o bandă la ~ 410 nm, absorbție nestructurată intensă și o bandă la ~ 330 nm. Oxidul de nichel corespunzător a fost numit NiO „masiv". Această specie apare în toate probele de amestec mecanic; 2) Ni^{2+} în înconjurare octaedrică de ioni de O^{2-} în rețeaua de NiO, caracterizat spectral printr-o bandă la ~ 410 nm, absorbție nestructurată intensă, lipsa benzii de la 330 nm și prezența unei benzi largi și intense sub 300 nm. Oxidul de nichel corespunzător a fost numit NiO „de impregnare". Specia aceasta apare atît în proba de impregnare pe γ-alumină cu conținut mai ridicat de Ni (11%), calcinată la temperatură joasă (250°C), cît și în proba de impregnare cu puțin nichel pe un suport de temperatură înaltă; 3) Ni^{2+} intrat în rețeaua aluminei, caracterizat spectral printr-o bandă la ~ 590 nm. Această a treia specie apare sau prin calcinarea amestecului mecanic la 900°C, sau prin calcinarea probelor de impregnare pe γ-alumină cu puțin nichel (1,5—3,5%), încă de la 250°C.

Se menționează că în unele dintre probe coexistă două sau toate aceste trei specii.

Existența a două specii de nichel corespunzătoare speciilor (2) și (3) a fost pusă în evidență de H e r c u l e s și colaboratorii [19, 20] prin spectroscopie fotoelectronică și spectroscopie de împrăștiere a ionilor (ESCA) și (ISS), pentru probe de impregnare calcinate, similare cu cele din această lucrare. Diferențierea nu a putut fi făcută direct pe spectrele de Ni 2p înregistrate, pe baza valorii energiei de legătură [19], ci numai pe baza intensităților relative ale sateliților față de maximul principal, obținute după deconvoluția spectrelor [20].

Comportarea la reducere a probelor a fost studiată la 400°C, o temperatură joasă, la care se poate considera [21, 22] că oxidul de nichel masiv se reduce total, și la 800°C, temperatură suficient de ridicată pentru a putea fi redus tot restul nichelului din probă, cu excepția celui inclus în forme oxidice ale nichelului, care se pot considera foarte greu reductibile.

După cum se vede din tabelul 2, proba de NiO și probele Al și A2 au la 400°C un grad de reducere de 100%. Întrucît în forma lor oxidică este prezent numai nichel de specie (1), se poate spune că NiO masiv este într-adevăr total redus la 400°C. În schimb, proba A3 în forma oxidică conține (fig. 1), pe lîngă mult nichel de specie (1), și nichel de specie (3). Acest rezultat obținut prin spectroscopie RD se corelează cu comportarea la reducere a probei. Într-adevăr, la 400°C, gradul de reducere este de numai 76%, valoarea fiind o măsură pentru proporția de nichel de specie (1). Forma oxidică cu nichel de specie (3), intrat în rețeaua aluminei, este mai greu reductibilă; se găsește, însă, aproape total redusă la 800°C.

Probele I1 și I2, conținînd practic numai nichel de specie (3), mai ales I2, se reduc extrem de puțin la 400°C (tabelul 2), în concordanță cu rezultatul pentru aceeași specie de nichel în proba A3. În schimb, spre deosebire de proba I1, proba I2, calcinată la o temperatură mai ridicată, nu se reduce nici la 800°C

($\alpha = 10\%$), fapt care sugerează posibilitatea existenței a încă unei specii de nichel, să-i spunem (4), intrat în rețeaua aluminei, ca și specia (3), dar practic ireductibilă pînă la 800°C; evidențierea în spectrul RD a acestei specii de nichel urmează să fie cercetată.

Tabelul 2

GRADUL DE REDUCERE A NICHELULUI ÎN PROBE LA DIFERITE TEMPERATURI*

Proba	400°C		800°C	
	α, %	conc. Ni°, % gr.	α, %	conc. Ni°, %gr.
NiO	100	100	100	100
A1	100	12,6	100	13,0
A2	100	13,2	100	13,6
A3	76	8,1	97	10,2
I1	9	0,2	95	1,7
I2	3	0,1	10	0,4
I3	35	4,3	98	12,7
I4	63	8,2	96	12,9

* Concentrațiile de Ni° au fost calculate folosind valoarea gradului de reducere α.

Comportarea la reducere a probei I3, diferită de a probelor A1 și A2, arată că speciile (1) și (2), care se manifestă spectral diferit, au și reductibilități diferite, oxidul de nichel de impregnare din I3 fiind numai parțial reductibil la 400°C. La 800°C, acesta se află aproape total redus. Clasificarea în specia (1) și specia (2) pare, deci, justificată.

Se menționează că pentru probele de impregnare I1, I2, I3, gradele de reducere la 400°C (tabelul 2) coincid cu valorile determinate prin ESCA, prin măsurarea raportului dintre aria integrată a maximului caracteristic nichelului metalic și cea a întregului maxim datorat nichelului [19].

Așa cum s-a văzut, după cum reiese din spectrele RD, în proba I4 coexistă speciile de nichel (1) și (3) provenite din suport și specia (2), provenită din impregnare. Compararea comportării la reducere (tabelul 2) a probelor I4 și A3 (suportul probei I4) arată că, la 400°C, în I4 se reduce numai nichelul de specie (1) provenit din suport, întrucît, deși gradele de reducere sînt diferite, în ambele probe reduse concentrația de nichel metalic este aceeași, de 8%. La 800°C, în ambele probe rămîn nereduse numai aproximativ 0,5% din nichelul total, reprezentînd, probabil, o fracție de nichel de specie (4). Aceasta înseamnă că la 800°C s-a redus atît nichelul de specie (3) din suport, cît și nichelul de specia (2) provenit din impregnare.

Comparînd acum comportarea la reducere a probei I4 cu I2, se vede că impregnarea făcută în aceleași condiții de concentrație de nichel și temperatură de calcinare, dar pe γ-alumină, a dus pentru I2 la o specie (4) de nichel, practic ireductibilă, în timp ce folosind un suport de temperatură înaltă, A3, s-a obținut prin impregnare, în I4, o specie (2) reductibilă între 400 și 800°C. Este probabil că și nichelul existent în A3-suport, mai ales nichelul de specie (3), deci gata intrat în rețeaua aluminei, a contribuit, de asemenea, la împiedicarea intrării în rețea, prin calcinare, a nichelului depus prin impregnare.

După cum rezultă din cele menționate, reductibilitatea speciilor de nichel identificate scade în ordinea (1) → (4). Speciile de nichel care coexistă în unele probe pot fi, deci, identificate atît prin spectrele RD ale formei oxidice, cît și din determinări de reductibilitate la diferite temperaturi, valorile gradelor de reducere corespunzătoare fiind o măsură pentru proporția de nichel de o anumită specie mai ușor sau mai greu reductibilă.

Concluzii

1. Pe baza informațiilor obținute din spectrele electronice (tranziții *d-d*, bandă CT și absorbție nestructurată), în probe de amestec mecanic și de impregnare pe diferiți suporți, cu concentrații diferite de nichel și calcinate la diferite temperaturi, s-au identificat trei specii distincte de nichel: 1) Ni^{2+} în înconjurare octaedrică de ioni O^{2-} în rețea de NiO, caracterizat spectral printr-o bandă la ~ 410 nm, absorbție nestructurată intensă și o bandă la ~ 330 nm; 2) Ni^{2+} în înconjurare octaedrică de ioni O^{2-} în rețea NiO, caracterizat spectral printr-o bandă la ~ 410 nm, absorbție nestructurată intensă, lipsa benzii de la 330 nm și prezența unei benzi largi și intense sub 300 nm; (3) Ni^{2+} intrat în rețeaua aluminei, caracterizat spectral printr-o bandă la ~ 590 nm. Aceste trei specii au și comportări diferite la reducere, și anume specia (1) este total reductibilă pînă la 400°C, specia (2) este doar parțial reductibilă la 400°C și total reductibilă pînă la 800°C și specia (3), practic ireductibilă la 400°C, este reductibilă pînă la 800°C. Aceste specii coexistă în unele dintre probele studiate.

2. Determinările de reductibilitate la 800°C evidențiază prezența a încă unei specii de nichel, foarte slab reductibilă chiar la această temperatură ($\alpha = 10\%$), denumită (4). Diferențierea sa prin spectroscopie RD de specia (3), ambele reprezentînd ioni de Ni^{2+} intrați în rețeaua aluminei, va putea fi probabil făcută numai pe baza unei atribuiri riguroase a tuturor benzilor observate în spectrele RD ale sistemelor NiO — Al_2O_3 obținute pe diferite căi.

Bibliografie

1. MARCHIDAN, R., BUTUCELEA, A., CRAIU, M., MĂNĂILĂ, R. și TRUȚIA, ATH., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 1, 1987, p. 57.
2. SWIFT, H. E., LUTINSKI, F. E. și TOBIN, H. H., J. Catal., **5**, 1966, p. 285.
3. LO JACONO, M., SCHIAVELLO, M. și CIMINO, A., J. Phys. Chem. **75**, 1971, p. 1 044.
4. SCHMITZ-DUMONT, O., LULÉ, A. și REINEN, D., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **69**, 1965, p. 77.
5. SIMONOVA, L. G., DZISKO, V. A., BORISOVA, M. S., KARAKCHEV L. G. și OLENIKOVA, I. P., Kinet. i Katal., **14**, 1973, p. 1566.
6. DZISKO, V. A., NOSKOVA, S. P., BORISOVA, M. S., BOLGOVA V. D. și KARAKCHEV, L. G., Kinet. i Katal., **15**, 1974, p. 751.
7. TALIPOV, T. SH., HAKIMOV, Y. B., VOROBIOV, V. N., SAMIGOV, K. A. și SHCHEKOCHIKIN, M., Kinet. i Katal., **13**, 1972, p. 1558.
8. VOROBIOV, V. N., NURSEUTOVA, T. E., MARTIROSOV, A. E. și TALIPOV, T. SH., J. Obschch. Khim., **45**, 1975, p. 2 573.
9. SHARIPOV, A. H., KALINEVICH, A. YU., ISMAILOV, T. S. și TALIPOV, T. SH., J. Obschch. Khim., **47**, 1977, p. 545.
10. SHARIPOV, A. H., ISMAILOV, T. S., KALINEVICH, A. YU. și TALIPOV, T. SH., J. Obshch. Khim., **47**, 1977, p. 1323.
11. FURLANI, C. și MARPURGO, G., Z. phys. Chem. N. F., **28**, 1961, p. 93.
12. HOFER, L. J. E., „Conventional Magnetic Methods in Catalysis", în „Experimental Methods in Catalytic Research" Ed. Anderson, R. B., Acad. Press, New York, 1968.
13. VASS, M., STĂNICĂ, N., OSICEANU, P. și GARTNER, M., rezultate nepublicate, 1983.
14. ROMEIJN, F. C., „Physical and Crystallographical Properties of Some Spinels", Proefschrift 1953, Univ. Leiden, citat în ref. [4].
15. SCHMITZ-DUMONT, O., GOSSLING, H. și BROKOPF, H., Z. anorg. allg. Chem., **300**, 1959, p. 159.
16. DATTA, R. K. și ROY, R., Nature, **191**, 1961, p. 169 și p. 4 784.
17. NEWMAN, R. și CHRENKO, R. M., Phys. Rev., **114**, 1959, p. 1507.
18. HILL, F. N. și SELWOOD, P. W., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 2522.
19. WU, M. și HERCULES, D. M., J. Phys. Chem., **83**, 1979, p. 2003
20. PING LI, C., PROCTOR, A. și HERCULES, D., Appl. Spectry, **38**, 1984, p. 880.
21. SHARIPOV, A. H., SAIDOVA, M. F., KALINEVICH, A. YU., ISMAILOV, T. G. și TALIPOV, T. SH., Zh. Obshch. Khim., **48**, 1978, p. 24
22. PARAVANO, G., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1144.

Intrat în redacție: 3.IV.1987

STELIAN NEAGOE
LUCIA ANTONESCU
GHEORGHE BREBEANU
OCTAVIAN PÎNTEA
CORNELIU MANOLIU
CONSTANTIN SAVU
BĂLAȘA TOMI
GRIGORE RUXANDA

Determinarea prin spectrofotometrie de absorbție atomică a conținutului de fier din păcură

C.Z.: 543.42:546.72

Lucrarea prezintă determinarea conținutului de fier, din păcura hidrogenată, prin spectrofotometrie de absorbție atomică (S.A.A.). Proba obținută după aducerea fierului în soluția apoasă se fotometrează în flacără de aer—acetilenă la 248,4 nm. Rezultatele sînt prezentate comparativ cu cele obținute la determinarea fotocolorimetrică, în care fierul este complexat cu o-fenantrolină și α, α'-dipiridil. Se prezintă și interpretarea statistică a rezultatelor analitice.

The paper presents the determination of the iron content in hidrogenized naphta by the method of atomic absorption spectrophotometry (AAS), The sample obtained by bringing iron into the water solution is photometrically measured in air-acetylene flame at 248.4 nm. The results are presented as compared with those obtained from the photocolorimetric determination where the iron is complexed with o-phenantrolyne and α, α'-dipyridil. The statistical interpretation of the analytical results is also presented.

В работе изложено определение содержания железа в гидрогенизированном мазуте при помощи атомной абсорбционной спектрофотометрии. Проба, полученная после перевода железа в водный раствор анализируется в воздушно-ацетиленовом пламени при 248,4 нм. Результаты сопоставляются с полученными при фотоколориметрическом определении, где железо комплексуется с о-фенантролином и α,α'-дипиридилом. Дается и статистическая интерпретация аналитических результатов.

În prelucrarea produselor petroliere, o importanță deosebită o prezintă cunoașterea conținutului în metale. Prezența urmelor de Cu, Fe, Ni și V în fracțiunile care constituie materia primă pentru procesele de prelucrare termocatalitică poate duce la o alterare selectivă a catalizatorilor utilizați, fapt care determină scăderea randamentului în produsul principal.

În literatura de specialitate apar indicații asupra dozării metalelor în țițeiuri și derivatele sale.

Printre metodele întrebuințate în acest scop, se află și spectrofotometria de absorbție atomică (S.A.A.) [1—8].

Unii cercetători au aplicat dozarea prin S.A.A. direct din probă, fără a distruge în prealabil substanța organică. Astfel, S e s a k i și colaboratorii [4] pulverizează direct în flacără probe de motorine dizolvate într-un solvent format din 50% xilen, 40% metilizobutilcetonă și 10% metanol. M ă n o i u și M a n o l i u [3] utilizează drept solvent white-spiritul, atît pentru probă cît și pentru etaloane.

Pentru determinarea fierului, în literatură sînt prezente și metodele fotocolorimetrice [9], spectrometria de fluorescență cu raze X [10], polarografie [11] sau spectrometria de masă [12].

Dr. chim. STELIAN NEAGOE, dr. chim. LUCIA ANTONESCU, ing. GHEORGHE BREBEANU, chim. OCTAVIAN PÎNTEA și fiz. GRIGORE RUXANDA, Institutul de Petrol și Gaze —Ploiești.
Dr. chim. CORNELIU MANOLIU, dr. ing. CONSTANTIN SAVU și chim. BĂLAȘA TOMI, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare Rafinării — Ploiești.

Această lucrare prezintă o variantă a metodei de determinare a fierului în păcură prin spectrofotometrie de absorbție atomică, comparîndu-se rezultatele cu cele obținute prin metoda spectrofotocolorimetrică ce utilizează drept reactiv *o* — fenantrolină și α, α' — dipiridil.

Aplicînd comparativ cele trei metode pe soluții obținute din probe de păcură, s-a ajuns la concluzia că rezultatele obținute nu se deosebesc semnificativ.

Utilizarea S.A.A., este mult mai simplă, eliminînduse o serie de operații care intervin în cazul dotării spectrofotocolorimetrice, operații care pot genera erori.

Partea experimentală

Aparatură și reactivi

S-au utilizat spectrofotometrul de absorbție atomică tip AAS-1 Carl Zeiss Jena; spectrofotometrul de absorbție în vizibil și ultraviolet, tip VSU 2-P, Carl Zeiss Jena; soluție etalon de fier, cu un conținut de 1 mg/cm^3; acid sulfuric, P.A.; acid azotic, P.A.; perhidrol, P.A..

Prelucrarea probelor

În scopul aducerii în soluție a Fe din probele de păcură, se procedează astfel: într-o capsulă de porțelan se cîntăresc 100 g probă, se adaugă 15 cm^3 acid sulfuric concentrat, se omogenizează cu o baghetă și se

încălzeşte uşor pe o baie de apă sau de nisip, pînă la formarea unei mase solide. Se lasă în repaus minimum 12 h, după care se încălzeşte pe baia de nisip, pînă cînd proba poate să fie aprinsă. Se lasă să ardă total. Capsula cu reziduu se calcinează într-un cuptor cu mufă la 450—500°C, timp de 4—6 h. Cenuşa rezultată se tratează cu 2—3 cm^3 acid sulfuric concentrat şi 5 cm^3 acid azotic concentrat. Se încălzeşte pe baia de nisip pînă la degajarea vaporilor albi de trioxid de sulf. Dacă este cazul, se repetă de 3—4 ori adăugarea porţiunilor de cîte 5 cm^3 de acid azotic.

În cazul în care proba este gălbuie, se oxidează în continuare cu perhidrol, după care se încălzeşte pînă la apariţia vaporilor albi de trioxid de sulf. După răcire, soluţia se trece cantitativ într-un balon cotat de 50 cm^3. Soluţia astfel obţinută serveşte la determinarea conţinutului de fier prin cele trei metode.

Trasarea curbelor de calibrare

Din soluţia etalon stoc cu un conţinut de 1 mg Fe/cm^3 s-au preparat prin diluare cu apă distilată soluţii etalon de lucru de conţinut de 10 şi 100 μgFe/cm^3.

Din aceste soluţii, se măsoară, în baloane cotate de 25 cm^3, cu ajutorul unor microbiurete, cantităţile corespunzătoare de fier.

Tabelele 1—3 prezintă concentraţiile de Fe ale etaloanelor utilizate la trasarea curbelor de calibrare prin S.A.A. şi spectrofotocolorimetrie.

Pentru dozarea prin S.A.A., s-a măsurat absorbţia în flacără la lungimea de undă de 248,3 nm.

În cazul dozării fierului prin metoda spectrofotocolorimetrică cu *o*-fenantrolină, probele se fotometrează la 510 nm, iar la utilizarea metodei cu α, α'-dipiridil, la 522 nm.

Parametrii optimi de lucru în cazul dozării prin S.A.A. sînt prezentaţi în tabelul 4.

În cazul utilizării metodelor spectrofotocolorimetrice, nu se insistă asupra descrierii acestora deoarece sînt cunoscute şi nu fac obiectul prezentei lucrări, ci sînt folosite numai pentru comparaţie.

După aducerea probelor în soluţia apoasă, s-a dozat conţinutul de fier al acestora prin cele trei metode, rezultatele obţinute fiind prezentate comparativ.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale prezentate în tabelele 1—3 au fost prelucrate după metoda Fischer [13].

Curba de calibrare pentru metoda care foloseşte ca reactiv *o*-fenantrolina s-a obţinut cu un număr de 8 etaloane, în domeniul de concentraţii de 0,1—5 μg Fe, fiind de forma: $y = -0{,}0080 + 0{,}38818\ x$ (y = extincţia şi x = concentraţia).

În cazul utilizării α, α'-dipiridilului pentru complexarea fierului, la trasarea curbei de calibrare s-au utilizat 6 etaloane în domeniul, de concentraţii 5—70 μg Fe. Se obţine o dreaptă de forma: $y = -0{,}000467 + 0{,}00262\ x$.

Curba de calibrare prin S.A.A. a fost obţinută cu 10 etaloane în domeniul de concentraţii cuprins între 1—10 p.p.m. Fe, fiind dată de ecuaţia: $y = 0{,}33 + 6{,}53\ x$, în care x şi y au aceeaşi semnificaţie ca mai înainte.

Analiza rezultatelor experimentale obţinute la trasarea curbelor etalon prin cele trei metode duce la concluzia că dispersia punctelor pe dreaptă este mică.

După cum se vede din datele prezentate, precizia celor trei metode este subunitară şi se încadrează în limitele admise pentru determinările spectrochimice.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE OBŢINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU DETERMINAREA FIERULUI PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBŢIE ATOMICĂ.

Nr. det.	Fe, (p.p.m.) x	T(100-a) y	Prelucrarea datelor	
1	1	7,5	$n = 10$	$A_0^x = 0{,}73$
2	2	13,5	$\sum x = 55$	$A_0^{xx} = -0{,}07$
3	3	20,0	$\sum (x)^2 = 3025$	$x_0 = \dfrac{y - 0{,}33}{6{,}53}$
4	4	26,0	$\sum x^2 = 385$	
5	5	33,0	$\sum y = 362{,}5$	$x_1 = \dfrac{y - 0{,}73}{6{,}53}$
6	6	38,5	$\sum xy = 2532{,}6$	
7	7	46,0	$A_0 = 0{,}33$	$x_2 = \dfrac{y + 0{,}07}{6{,}53}$
8	8	52,5	$A_1 = 6{,}53$	
9	9	59,0	$y = 0{,}33 + 6{,}530\ x$	$pt \cdot y_m = 35$
10	10	66,5	$S = 0{,}55$; $s_m = 0{,}174$	$x_m = 5{,}309 \pm 0{,}06 \pm 1{,}13\%$
			$s_m \cdot t_{0{,}05;\ k=8} = 0{,}401$	$E_m = \pm 1{,}13\%$
				$P = 0{,}88$

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU DETERMINAREA FIERULUI PRIN METODA SPECTROFOTOCOLORIMETRICĂ CU *o*-FENANTROLINĂ

Nr. det.	Fe, μg (*x*)	E (*y*)	Prelucrarea datelor	
1	0,1	0,042	$\sum x = 10,85$	$s_m \cdot t = 0,0165$
2	0,2	0,064	$(\sum x)^2 = 117,7225$	$A_0 + s_m t = 0,0085 = A_0^x$
			$\sum y = 4,153$	
3	0,3	0,102	$\sum xy = 13,8871$	$A_0 - s_m t = -0,0245 = A_0^{x_\lambda}$
			$\sum x^2 = 35,9525$	
4	0,5	0,184	$n = 8$	$x_0 = \dfrac{y + 0,0080}{0,38868}$
5	0,75	0,294	$A_0 = -0,0080$	$x_1 = \dfrac{y - 0,0085}{0,38868}$
6	1,0	0,377	$A_1 = 0,38868$	
7	3,0	1,150	$y = -0,0080 + 0,38868\,x$	$x_2 = \dfrac{y + 0,0245}{0,38868}$
8	5,0	1,940	$s = 0,0198$	
			$s_m = \dfrac{s}{\sqrt{n}} = 0,007$	$pt \cdot s_m = 0,2$
			$t_{0,05;\ h=7} = 2,365$	$x_m = 0,53514 \pm 0,042 \pm 1,9\%$
				$Erm = 1,9\%$
				$P = 0,53$

Tabelul 3

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU DETERMINAREA FIERULUI PRIN METODA SPECTROFOTOCOLORIMETRICĂ CU α, α'-DIPIRIDIL

Nr. det.	Fe, ug (*x*)	E (*y*)	Prelucrarea datelor	
1	5	0,016	$n = 6$	$t_{0,05;\ h=5} = 2,571$
2	10	0,025	$\sum x = 185$	
			$(\sum x)^2 = 34225$	$x_0 = \dfrac{y + 0,000467}{0,00262}$
3	20	0,050	$\sum x^2 = 8825$	
4	30	0,075	$\sum y = 0,482$	$x_1 = \dfrac{y - 0,00216}{0,00262}$
5	50	0,133	$\sum xy = 23,04$	
			$A_0 = -0,000467$	$x_2 = \dfrac{y + 0,003097}{0,00262}$
6	70	0,183	$A_1 = 0,0026$	
			$y = -0,000467 + 0,00262x$	$y_m = 0,100$
			$s = 0,00251$	$x_m = 38,346 \pm 1,002 \pm 1,61\%$
			$s_m = 0,00102$	
			$s_m \cdot t = 0,00263$	$Erm = 1,61\%$
			$A_0^{**} = 0,00216$	$P = 0,62$
			$A_0^{*} = -0,00309$	

Tabelul 4

PARAMETRII OPTIMI DE LUCRU LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE ŞI LA DETERMINAREA FIERULUI PRIN S.A.A.

Condiţii de înregistrare	Fier
Lungimea de undă, nm	248,3
Filtrul	2
Deschiderea fantei, mm	0,3
Amplificarea	5
Înălţimea arzătorului, cm	0,8
Debitul de aer, cm^3/min.	5 000
Debitul de acetilenă, cm^3/min	1 200
Curent sursă spectrală, mA	10

Rezultatele obţinute prin cele trei metode sînt practic aceleaşi.

Legea Lambert-Beer-Bouguer este respectată în domeniile de concentraţii prezentate în tabelele 1—3, pentru care s-a efectuat calculul de erori.

S-a determinat conţinutul de fier din 14 probe de păcură, prin cele trei metode prezentate anterior, rezultatele sînt redate în tabelul 5.

Analiza acestor rezultate arată că, în general, prin S.A.A. se obţin valori mai mari. Astfel, diferenţa

Tabelul 5

CONŢINUTUL ÎN FIER AL UNOR PROBE DE PĂCURĂ HIDROGENATĂ, DETERMINAT PRIN CELE 3 METODE

Nr. crt.	Proba	Metoda (p.p.m.)			Δ_1, p.p.m.	Δ_2, p.p.m.
		S.A.A.	*o*-fenantrolină	α, α' dipiridil		
1	păcură	47	46,75	47,10	0,25	—0,10
2	păcură	12	12,00	11 58	0,00	0,42
3	păcură	65	64,90	64,80	0,10	0,20
4	păcură	128	127,50	127,88	0,50	0,12
5	păcură	45	45,00	44,50	0,00	0,50
6	păcură	17	16,85	17,15	0,15	—0,15
7	păcură	63	62,90	63,22	0,10	—0,22
8	păcură	27	27,15	26,80	—0,15	0,20
9	păcură	15	15,43	14,75	—0,43	0,25
10	păcură	45,5	45,45	44,60	0,05	0,90
11	păcură	57	57,10	56,75	0,10	0,25
12	păcură	90	90,18	89,90	0,18	0,10
13	păcură	37	36,80	36,42	0,20	0,58
14	păcură	51,5	51,00	51,24	0,50	0,24

între cantităţile de fier dozate prin S.A.A. şi prin metoda cu *o*-fenantrolină (Δ_1) şi între cele dozate prin S.A.A. şi prin metoda cu α, α'-dipiridil (Δ_2) este foarte mică. Ea poate fi pusă pe seama condiţiilor de lucru, care în cazul metodelor spectrofotocolorimetrice implică multe operaţii în cursul cărora pot interveni mici pierderi, dar care se încadrează în limita erorilor experimentale admise.

Conţinutul în fier al probelor de păcură hidrogenată analizate este diferit, variind între limitele 12—128 p.p.m. fiind dependent de natura ţiţeiului din care au provenit.

Concluzii

Metoda spectrofotometrică de absorbţie atomică (S.A.A.) utilizată la dozarea fierului din păcură hidrogenată, aplicată comparativ cu alte două metode clasice, verificate în decursul timpului, duce la rezultate practic identice. Diferenţele mici care apar între rezultatele obţinute se datoresc erorilor experimentale, care nu depăşesc limitele admise.

Se recomandă utilizarea metodei spectrofotometrice de absorbţie atomică la dozarea fierului din păcură, deoarece timpul de lucru se reduce, paralel cu consumul unor reactivi chimici, scăzînd astfel şi preţul de cost al unei determinări.

Bibliografie

1. PICKET, E. E. şi KOIRZYOHANN, S. R., Spectrochimica Acta, 23 B, nr. 4, feb. 1968, p. 235.
2. MOSTYN, R. A. şi CUNNINGHAM, A. F., J. of the Inst. of Petroleum, mart. 1967, p. 101.
3. MANOIU, G. M. şi MANOLIU, C., Rev. Roumaine de Chimie, 24, nr. 1, 1978, p. 95.
4. SESAKI, R., HAGI, S. şi YAMAMOTO, H., J. Jpn. Pet. Inst., **23**, 1980, p. 210.
5. NEAGOE. S., ANTONESCU, L., TRIMBITASU, E. şi PINTEA, O. Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 11, 1983, p. 1 025.
6. NEAGOE, S. şi ANTONESCU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 9, 1982, p. 850.
7. GONZALEZ, M. C. şi RODRIGUEZ, A. R., Rev. de l'Inst. Franc. du Petrole, **38**, nr. 2, mart.-april, 1983, p. 221.
8. TOMI, B. şi MANOLIU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 7, 1980, p. 693.
9. KATSUYAMA, T. şi WATANABE, K., Bull. Chem. Soc, Jpn., **57**, nr. 10, 1984, p. 2 999.
10. GAO, S., ZHU, Y., GAO, V. şi SUN, S., Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi, **4**, nr. 3, 1984, p. 35.
11. RURIKOVA, D. şi KALAVSKA, D., Chem. Prum., **34**, nr. 10, 1984, p. 541.
12. FASSETT, J. D., POWELL, L. J. şi MOORE, L. J., Anal. Chem., **56**, nr. 10, 1984, p. 2228.
13. LACROIX, Y., Analyse Chimique, Interpretation des resultats par le calcul statistique, 1962.

Intrat în redacţie: 15.XI.1986

Urmare de la art. O. FLOAREA şi M. MIHAI: „Model matematic al transferului . . .“ de la pag. 1002.

Bibliografie

1. HEERTJES, P. M., HOLVE, W. A. şi TALSMA, H., C.E.S. 1954, 3, p. 122.
2. FLOAREA, O şi MIHAI, M., Rev. Chim (Bucureşti), **37**, nr. 11, 1986, p. 995.
3. GARNER, F. H., NUTT, C. W. şi MOHTADI, M. F., Nature, **175**, 1955, p. 64.
4. COULSON, J. M. şi SKINNER, S. J., C.E.S. **1**, 1952, p. 195.
5. GROOTHIUS, H. şi KRAMMERS, H., C.E.S., **4**, 1955, p. 17.
6. DIXON, B. E. şi RUSSELL, A. A. W., J. Soc. Chem. Ind. **69**, 1950, p. 294.
7. CONSTANT, J. L. şi CALVERT, S., A. I. Ch. E. J., **9**, 1963, p. 109.
8. PANNO, A. şi CALVERT, S., „Developments in Mechanics", Ed. Pergamon, Press, London, 1965, **2**, Pt. 1, p. 776.
9. RAJAN, S. M. şi HEIDEGER, W. J. A. I. Ch. E. J., **17**, 1971, p. 202.
10. BURKHART, L., WEATHERS, P. W. şi SHARER, P. C., A. I. Ch. E. J., **22**, 1976, p. 1 090.
11. HUMPHREY, H., HUMMEL, H. şi SMITH, S., C. E. S., **27**, 1972, p. 102.
12. HAYES, L. G., HIMMELBLAU, D. M. şi SCHECHTER, R. S., I. E. C., Process Design — Development, **7**, 1968, p. 508.
13. FLOAREA, O. şi MIHAI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. **4**, 1986, p. 317.
14. FLOAREA, O., MIHAI, M., FILIMON, G. şi NICOLA, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 4, 1987, p. 326.

Intrat în redacţie: 27.X.1986

LAURA DAMIAN
AUREL MOCANU

Analiza prin cromatografie de gaze a amestecului de aminoacizi separați din acizii humici din lignitul de Rovinari

C.Z.: 543.544.25 : 547.956

Acizii humici din lignitul de Rovinari au fost supuși hidrolizei acide cu HCl 6N. După evaporare la sec, reziduul s-a extras cu alcool izopropilic, iar amestecul de aminoacizi rezultat, după derivatizare la esteri n-butilici trifluoracetilați, s-a analizat cantitativ prin cromatografia de gaze. Au fost identificați și s-au estimat cantitativ 13 aminoacizi: alanina, valina, izoleucina, treonina, leucina, glicina, serina, prolina, acidul aspartic, fenilalanina, acidul glutamic, lisina și tirosina.

The humic acids from the Rovinari lignite were subjected to acid hydrolysis with HCl 6N. After the dry evaporation, the residue was extracted with isopropyl alcohol and the resulted aminoacids mixture was transformed into trifluoracetylated n-butyl esthers and quantitatively analysed by gas chromatography; 13 aminoacids were identified and quantitatively determined: alanine, valine, isoleucine, treonine, leucyn, glycine, serine, proline, aspartic acid, phenylalanine, glutamic acid, lysine and tyrosine.

Гуминовые кислоты из лигнита Ровинарь подвергались кислотному гидролизу HCl 6N. После испарения до суха остаток экстрагировали изо-пропиловым спиртом, а полученная смесь аминокислот, после превращения в трифторацетилированные н-бутиловые эфиры, подвергалась количественному анализу газ-хроматографией. Было анализировано и количественно оценено 13 аминокислот: аланин, валин, изолеуцин, треонин, леуцин, глицин, серин, пролин, аспарагиновая кислота, фенилаланин, глутамовая кислота, лизин и тирозин.

În scopul separării și al identificării aminoacizilor din cărbune, literatura menționează cromatografia pe hîrtie [1—3] și pe strat subțire [4], precum și cromatografia cu schimb de ioni [5]. Astfel, prin cromatografia bidimensională pe hîrtie a unei probe de antracit (Anglia), după hidroliza acidă s-a constatat prezența acidului aspartic, glicinei și acidului glutamic [1]. La analiza unui lignit (Bulgaria), materialul rezultat după mai multe etape de prelucrare (îndepărtarea bitumenului, hidroliză acidă, tratare cu hidroxid de bariu, eluare pe coloană cu schimbător de ioni) a fost supus cromatografierii pe hîrtie, punîndu-se în evidență aminoacizii: glicina, alanina, valina, leucina, fenilalanina, treonina, lisina și asparagina [3].

Cromatografia pe hîrtie a fost utilizată și la analiza acizilor humici dintr-un cărbune brun (U.R.S.S.): după hidroliza acidă, extractul în alcool izopropilic s-a aplicat pe hîrtie cromatografică, (eluent: *n*-butanol/acid acetic/apă 4:1:1 v./v./v., timp de eluare 48 ore) și după vizualizare cu soluție alcoolică de ninhidrină s-a constatat prezența a opt aminoacizi: leucina, valina, fenilalanina, alanina, glutamina, serina, asparagina și lisina [2].

La analiza automată a aminoacizilor dintr-o probă de acizi humici (lignit Spania) s-au identificat și estimat cantitativ 11 componenți: acid aspartic, treonină, serină, acid glutamic, prolină, glicină, alanină, valină, izoleucină, leucină și lisină [5].

Identificarea aminoacizilor prin cromatografie pe strat subțire [4] s-a efectuat atît în condiții izoterme, utilizînd ca suport celuloză și tuf vulcanic, cît și cu gradient de temperatură, ca fază staționară fiind folosită celuloza. În hidrolizatul acid de acizi humici din lignitul de Rovinari s-au identificat astfel 10 aminoacizi: acidul glutamic, alanină, fenilalanină, izoleucină, prolină, tirosină, treonină, valină și lisină.

În scopul analizei cantitative a aminoacizilor s-a utilizat cromatografia de gaze, după derivatizarea aminoacizilor în esteri *n*-butilici trifluoracetilați.

Partea experimentală

Cărbunele luat în studiu (lignit de Rovinari-C: 46,9%, H: 4,1%, N: 1,0% S: 2,0%, O: 19,6%, prin diferență, cenușa A^{anh}: 26,5%, procente raportate la masa anhidră), după măcinare și sitare ($\varnothing < 200\ \mu m$), a fost tratat cu HCl 5% 24 ore, la temperatura camerei. După filtrare, cărbunele a fost tratat cu NaOH 2,5%, timp de 16 ore; partea solubilă în hidroxid s-a precipitat cu HCl 5%. Acizii humici obținuți au fost hidrolizați cu HCl 6N, timp de 24 ore, la 105°C, și filtratul a fost evaporat la sec. După extracția în izopropanol a reziduului, amestecul de aminoacizi rezultat a fost evaporat la sec, în curent de argon,

Chim. LAURA DAMIAN, Institutul Politehnic Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Chim. AUREL MOCANU, Institutul de Igienă și Sănătate Publică, Cluj-Napoca.

la 75°C. Reziduul a fost reluat cu diclormetan, a fost evaporat din nou la sec, la 50°C, şi a fost introdus într-un flacon de sticlă de 10 ml, cu dop cu filet şi garnitură din cauciuc siliconic teflonat. S-au adăugat 2,5 ml HCl 4,5 m în *n*-butanol. Amestecul s-a agitat din cînd în cînd şi s-a menţinut 2 ore la 100 °C, în scopul esterificării. După răcire la temperatura camerei şi evaporare în curent de argon la 75°C, reziduul a fost reluat cu diclormetan şi a fost evaporat din nou (pentru îndepărtarea urmelor de apă). S-au adăugat 0,4 ml diclormetan anhidru, 0,3 ml anhidridă trifluoracetică şi a fost menţinut amestecul 10—12 min. la 150°C [6—9]. După răcire la temperatura ambiantă, proba a fost analizată cu un cromatograf de gaze M-9 (ITIM Cluj-Napoca), prevăzut cu detector de ionizare în flacără. Separarea s-a efectuat pe o coloană din oţel inoxidabil, lungă de 2 m, cu $\varnothing_{int} = 2{,}2$ mm, umplută cu 2% EGA (etilenglicol adipat) depus pe Chromosorb GHP 0,15—0,18 mm. Programul de temperatură al incintei: 60°C, timp de 10 min. apoi temperatura creşte cu 2°C/min., pînă la 200°C. Temperatura evaporatorului este egală cu a detectorului = 250°C.

Rezultate şi discuţii

Cromatograma de gaze este redată în figura 1. Identificarea picurilor s-a efectuat prin compararea timpilor de retenţie a componenţilor probei analizate cu a celor corespunzători etaloanelor de aminoacizi analizaţi în condiţii identice. Analiza cantitativă a fost efectuată prin metoda standardului intern (utilizînd naftalina). Tabelul 1 cuprinde aminoacizii identificaţi şi rezultatele analizei cantitative, numărul curent al aminoacidului corespunzînd cu al picului său din cromatogramă.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE A AMESTECULUI DE AMINOACIZI PROVENIŢI DIN LIGNITUL DE ROVINARI (R), COMPARATIV CU DATELE DIN LITERATURĂ (S)[5]•

Nr. crt.	Denumirea aminoacidului	M	μ moli g acizi humici (R)	% mol.	μ moli g ac. humici (S)	% mol.
1	Alanina	89,09	3,49	20,7	0,23	11,3
2	Valina	117,15	2,32	13,8	0,15	7,3
3	Izoleucina	131,18	0,61	3,6	0,10	4,9
4	Treonina	119,12	0,64	3,2	0,06	2,9
5	Leucina	131,18	1,62	9,6	0,32	15,7
6	Glicina	75,07	2,54	15,1	0,47	23,0
7	Serina	105,09	1,21	7,2	0,16	7,8
8	Prolina	115,13	1,10	6,5	0,08	3,9
9	Acid aspartic	133,10	1,35	8,0	0,13	5,9
10	Fenil alanina	165,09	0,57	3,4	—	—
11	Acid glutamic	147,13	0,98	5,7	0,14	6,8
12	Tirosina	181,19	urme	—	—	—
13	Lisina	146,19	0,39	2,3	0,21	10,3

Din tabel reiese că în acizii humici din lignitul studiat s-au identificat 13 aminoacizi, cu trei mai mulţi decît la analiza aceleiaşi probe prin cromatografia pe strat subţire (glicina, serina şi acidul aspartic nu s-au pus în evidenţă prin cromatografia pe strat subţire [4].

Comparativ cu datele din literatură, se constată prezenţa în plus a fenilalaninei (0,57 μmoli/g cărbune anh.) cu o contribuţie de numai 3,4% la amestecul de aminoacizi şi a tirosinei, în urme. Se remarcă, totodată, cantitatea relativ mare a aminoacizilor din lignitul de Rovinari faţă de lignitul spaniol: în afara lisinei, care se află în cantitate apropiată în cei doi ligniţi, restul amnioacizilor sînt în cantitate de pînă la 15 ori mai mare (exemplul alanina). În ceea ce priveşte proporţia aminoacizilor din amestec, se constată că în lignitul analizat proporţia cea mai mare o are alanina (20,7%), care în lignitul spaniol este pe locul al treilea ca pondere. Doi aminoacizi (izoleucina şi treonina) au aceeaşi pondere în ambii ligniţi. O diferenţă apreciabilă se constată în cazul lisinei, care în lignitul de Rovinari se află în proporţie de numai 2,3% (fiind pe penultimul loc), pe cînd în lignitul spaniol este în proporţie de 10,4%, ocupînd astfel locul al patrulea în amestecul de aminoacizi.

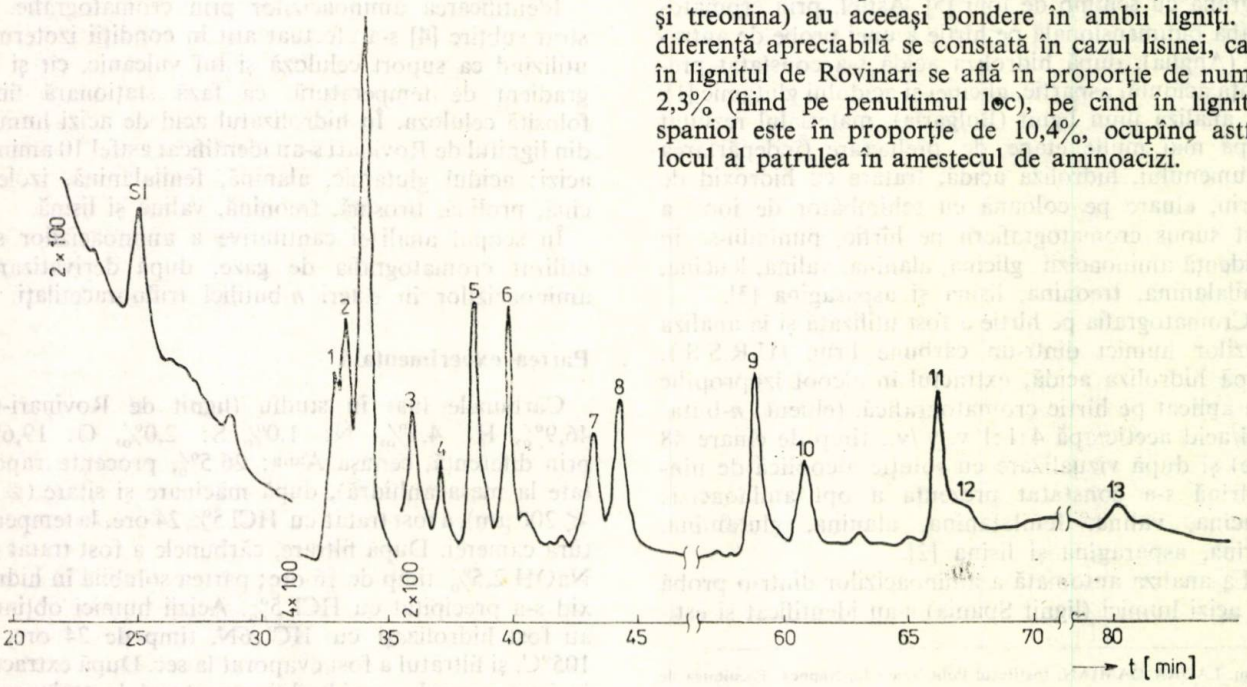


Fig. 1. Cromatograma de gaze a amestecului de aminoacizi proveniţi din lignitul de Rovinari

Concluzii

Aminoacizii din acizii humici din lignitul de Rovinari au fost analizaţi cantitativ prin cromatografia de gaze, după derivatizare la esteri *n*-butilici trifluoracetilaţi, metodă neutilizată pînă în prezent la analiza aminoacizilor proveniţi din cărbune. S-a constatat prezenţa a 13 aminoacizi: alanină, treonină, valină, izoleucină, leucină, glicină, serină, prolină, acidul aspartic, fenilalanină,acidul glutamic, lisină şi tirosină, ponderea cea mai mare avînd-o alanina, glicina şi valina.

Bibliografie

1. HEIJKENSKJOLD, F. şi MOLLERBERG, H. Nature. **181**, 1958, p. 334.
2. IVANOV, C., BALABANOVA, E., RONSCHEV, D. şi SHERVASHIDZE, N. C. R. Acad. Bulg. Sci. **20**, 1967, p. 803.
3. TER-AKOLIANI, D. D. şi POLOVNIKOVA, I. A. Khim. Tverd. Topl. **1**, 1980, p. 49.
4. DAMIAN, L., MĂRUŢOIU, C. şi NIAC, G. Fuel, **64**, 1985, p. 1017.
5. MOLINER, R. şi GAVILAN, M. J. Fuel **60**, 1981, p. 64.
6. METZ, J., EBERT, W. şi WIECKER, H. Chromatographia, **4**, 1971, p. 259.
7. ZUMWALT, R. W. J. Chromatogr. **53**, 1970, p. 171.
8. RAULIN, F. J. Chromatogr. **73**, 1972, p. 35.
9. THOM, B. J. Chromatogr. **90**, 1974, p. 370.

Intrat în redacţie: 1.XII.1986

recenzii

MOJMIR RANNY: „Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection". **Cromatografie pe strat subţire cu detector de ionizare în flacără.** D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 1987, 198 pag.

Cartea reprezintă o apariţie editorială deosebit de valoroasă pentru specialiştii care lucrează în domeniul chimiei analitice, în general, şi cei ce lucrează în domeniul cromatografici, în special.

Cromatografia pe strat subţire a devenit, de mai mulţi ani, o tehnică de separare comună multor laboratoare din diferite domenii de activitate: chimie, biologie, medicină, farmacie, agricultură etc. Un mare avînt al acestei tehnici a început după anii '50, datorită lucrărilor de mare valoare ale dr. E. Stahl. Aşa cum este cunoscut, metoda este foarte simplă, cu un înalt grad de sensibilitate şi cu o bună rezoluţie în separarea amestecurilor complexe, continuînd să se dezvolte în două direcţii de bază: cromatografia pe strat subţire de înaltă performanţă (HPTLC), folosită la separarea a peste 20 componenţi în amestecuri complexe, bazată pe o bună selecţie a fazei staţionare (natura şi mărimea particulelor acesteia) şi a fazei mobile ce se deplasează sub o presiune aleasă; cromatografia pe straturi de fază staţionară în formă de bară, a căror proprietăţi mecanice şi chimice permit detecţia compuşilor separaţi cu un detector de ionizare în flacără. Această ultimă tehnică, care de altfel constituie baza lucrării recenzate, denumită TLC-FID, are la bază lucrări publicate la sfîrşitul anului 1969. Proba, conţinînd un amestec de componente, a fost separată pe o placă îngustă şi lungă şi a fost plasată apoi într-un tub de cuarţ, zonele separate fiind supuse pirolizei succesiv, iar produşii gazoşi rezultaţi au fost introduşi într-un detector, cu ajutorul unui gaz inert (K. D. Mukherjee şi colab.). O semnificativă contribuţie la dezvoltarea acestei tehnici, au adus-o Padley (1969) şi Szakasits (1970) care au introdus straturile cromatografice, sub formă de bară sau fişic subţire, cu componentele separate direct în flacăra unui detector de ionizare. Aceste idei au fost ulterior dezvoltate de cercetători japonezi care, în perioada 1971—1974, au construit bare de cromatografie acoperite cu silicagel sau oxid de aluminiu, denumite comercial Chromarods, capabile de o bună separare, rezistente la acizi minerali şi care permit eluarea în solvenţi puternic polari incluzînd apă; prezintă de asemenea marele avantaj că pot fi reactivate chiar în flacăra de hidrogen. Tehnica a găsit largi aplicaţii la separarea unor substanţe chimice de mare interes în special în medicină şi biologie şi la caracterizarea produselor petroliere.

Autorul structurează cartea în trei părţi principale: în prima parte, „Generalităţi şi metode" sînt discutate principiile cromatografiei pe strat subţire şi bazele cantitative ale acesteia şi metodele de lucru în cazul TLC-FID. În această ultimă parte este discutată în detaliu aparatura utilizată în cazul tehnicii TLC-FID (în special cea produsă de firma japoneză Iatron inc. — analizorul Iatroscan TH-10, Mark II şi Mark III): sistemul de detecţie, înregistratorul sau integratorul digital şi accesoriile necesare aplicării probei, eluarea şi uscarea barelor tip Chromared. Această parte a cărţii continuă cu descrierea parametrilor operaţionali ai tehnicii de separare şi modurile curente de lucru (pregătirea barelor tip Chromarod pentru analiză, aplicarea amestecului de analizat pe bara de cromatografie, sisteme de developanţi şi developarea propriu-zisă, uscarea barelor de cromatografie înainte de detecţia prin FID, detectorul de ionizare în flacără, metode de eluare cantitativă a rezultatelor prin tehnica TLC-FID (metoda normării interne, a calibrării absolute şi a standardului intern).

Partea a doua a cărţii descrie în detaliu aplicaţiile acestei tehnici în următoarele domenii de activitate:

a) biologie, medicină şi farmacie (determinarea unor amestecuri complexe de lipide, steroizi, vitamine, alcaloizi şi baze purinice, aminoacizi, terpene, substanţe cu acţiune psihotropă, antipirotice, analgezice, hipnotice, antibiotice, sulfamide, poliamine);

b) industria alimentară (grăsimi, uleiuri, fosfolipide, zaharuri, aditivi;

c) industria chimică şi uşoară detergenţi, produse petroliere, textile şi de pielărie, polimeri, pesticide etc.).

În această parte a lucrării metodele analitice de separare a unui anume amestec sînt descrise în detaliu, citîndu-se bibliografia corespunzătoare şi prezentîndu-se în multe situaţii aspectul cromatogramelor respective.

Partea a treia a cărţii prezintă perspective în tehnica TLC pe Chromarods: creşterea reproductibilităţii şi sensibilităţii determinării, utilizarea unor noi sisteme de detecţie precum detectorul termoionic de ionizare în flacără (FTID) sau fotometria de emisie în flacără (EPD sau FED) pentru analiza substanţelor conţinînd sulf şi/sau fosfor.

În ultima parte a acestui capitol, este prezentat noul model de aparat produs în 1986 de firma Iatron (Iatroskan-MK IV).

Carea se încheie cu citate bibliografice recente şi cu un index de subiecte. Ea este recomandată unui larg cerc de specialişti (chimişti, biologi, farmacişti, ingineri etc.) care lucrează în cele mai diverse laboratoare de analiză şi control.

V. V. COŞOFREŢ

DIDINA OPRESCU
RADU POMOJE-MARCU
MIHAI OPRESCU

Analiza amestecului de oxizi UO_2, UO_3 și U_3O_8

C.Z.: 546.791.6: 543.1

S-a elaborat o metodă gravimetrică simplă și rapidă de analiză a unui amestec de oxizi de uraniu: UO_2, UO_3 U_3O_8 de compoziție variabilă, prin determinarea UO_2 cu citrat de amoniu, UO_2 prin calcinarea amestecului de oxizi la U_3O_8, pe baza relației matematice stabilite, iar U_3O_8 se determină prin diferență. Calculele statistice arată că metoda elaborată este exactă, precisă și cu probabilitate de 95%, nu este afectată de erori sistematice.

A simple and fast gravimetric analysis of an uranium oxide mixture was elaborated: UO_2, UO_3 and U_3O_8 with variable composition and analysed by UO_2 determination with ammonium citrate; UO_3 was analysed by the calcination of the U_3O_8 oxides mixture in accordance with the established mathematical model; U_3O_8 was determined by difference. The statistical evaluation shows that the method is accurate, with a 95% probability and it is not affected by errors.

Разработан простой скоростной гравиметрический метод анализа смеси окисей урана: UO_2, UO_3 и U_3O_8 переменного состава, состоящий в определении UO_2 цитратом аммония, UO_3 кальцинацией смеси окисей до U_3O_8 на основе установленного математического выражения, а U_3O_8 вычитанием. Статистические расчеты показывают, что разработанный метод является точным, с вероятностью 95% и не подлежит систематическим ошибкам.

Pentru analiza oxidului brun (UO_2) impurificat cu UO_3 și U_3O_8, literatura recomandă determinarea cantității de UO_3 din amestecul de oxizi cu tartrat sau citrat de amoniu și a cantității de U_3O_8 cu sulfat titanos, metodă prin care, de fapt, se determină U(VI) total conținut în probă, exprimat ca UO_3 total. Scăzînd din cantitatea de UO_3 total cantitatea de UO_3, determinat prin metoda cu citrat sau tartrat, se află cantitatea de UO_3 din U_3O_8 ($U_3O_8 = UO_2 \cdot 2UO_3$) și prin intermediul acesteia se calculează cantitatea de U_3O_8. Cantitatea de UO_2 din amestecul de oxizi se află prin diferență [1].

U(IV) din oxizi poate fi determinat după prealabila dizolvare în H_3PO_4 concentrat, prin oxidare cu exces de $KMnO_4$ și retitrarea excesului cu soluție de sulfat feros [2].

Cu mai mare siguranță se determină U(VI) din soluțiile obținute după dizolvarea oxizilor, prin metodele: spectrofotometrică [3—5], culometrică [6,7] și polarografică [8, 9].

Este cunoscut că oxizii uraniului prin calcinare în aer la o temperatură de 750—800°C se transformă stoichiometric în U_3O_8 [10—12].

Metoda de analiză a amestecului de oxizi: UO_2, UO_3, U_3O_8 propusă în această lucrare se bazează pe următoarele:

— cantitatea de UO_3 din amestecul de oxizi se determină prin metoda cu citrat;

— cantitatea de UO_2 se determină din variația de masă obținută prin calcinarea amestecului de oxizi, la U_3O_8, pe baza ecuației matematice stabilite;

— cantitatea de U_3O_8 se determină prin diferență.

Verificarea rezultatelor analizei se face:

— prin corelarea variației masei probei amestecului de oxizi, obținută practic în urma calcinării la U_3O_8, (Δm_p), cu variația de masă calculată dependent de compoziția amestecului de oxizi obținută prin analiză, (Δm_t);

— prin corelarea valorii raportului U/O din amestecul de oxizi, determinat dependent de cantitatea de U_3O_8 obținută prin calcinare, $(U/O)_p$, cu valoarea raportului $(U/O)_t$ calculată, dependent de compoziția amestecului de oxizi stabilită prin analiză.

1. Rezultatele experimentale obținute la analiza cantitativă a amestecului de oxizi UO_2, UO_3, U_3O_8

a. *Determinarea cantitativă a UO_3*

Din amestecul de oxizi uscat la 100—105°C pînă la masă constantă, se cîntărește la balanță analitică o cantitate cuprinsă între 0,25—0,50 g care este refluxată timp de 15—30 min, cu ~ 200 g soluție citrat de amoniu de concentrație 5%. Reziduul se filtrează pe

Ing. DIDINA OPRESCU, ing. RADU POMOJE-MARCU și ing. MIHAI OPRESCU, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

creuzet filtrant G_3, se spală cu apă, apoi cu acetonă și se usucă la 80°C, aproximativ 1 h.

Diferența dintre masa probei analizate și cea a reziduului reprezintă cantitatea de UO_3 din amestecul de oxizi.

Rezultatele determinărilor cantitative a UO_3 din amestecul de oxizi sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII CANTITATIVE A UO_3 DIN AMESTECUL DE OXIZI UO_2, UO_3, U_3O_8

Nr. det.	Cantitatea de oxizi $UO_2+UO_3+U_3O_8$ analizată, g	Cantitatea de oxizi $UO_3+U_3O_8$ rezultată, g	Cantitatea de UO_3 determinată	
			g	%
1	0,26911	0,26510	0,00401	1,49
2	0,22790	0,22420	0,00370	1,62
3	0,17284	0,16908	0,00376	2,17
4	0,24500	0,23946	0,00554	2,26
5	0,16150	0,15446	0,00704	4,36
6	0,18885	0,17872	0,01013	5,36
7	0,16236	0,15292	0,00944	5,81
8	0,13720	0,12758	0,00962	7,01
9	0,12603	0,10601	0,02002	15,88
10	0,13035	0,04475	0,08560	65,67

b. *Determinarea cantitativă a UO_2*

Din amestecul de oxizi uscat la masă constantă se cîntărește la balanța analitică o cantitate cuprinsă între 0,15—0,20 g și se calcinează la 750—800°C circa 1 h.

Pentru calculul cantității de UO_2 se folosește relația (1) stabilită pe baza următorului raționament: se notează cu a = masa în grame a amestecului de oxizi UO_2, UO_3, U_3O_8 supusă calcinării, din care:

x = g UO_2; y = g UO_2 și $a-(x+y$ = grame U_3O_8,

b = masa în grame a reziduului de calcinare, U_3O_8 din care:

y_1 = grame U_3O_8 obținute din x grame UO_2

y_2 = grame U_3O_8 obținute din y grame UO_3 și

y_3 = grame U_3O_8 obținute din $a-(x+y)$ grame U_3O_8.

Se pot scrie rapoartele:

$$\frac{3UO_2}{U_3O_8}=\frac{x}{y_1};\qquad \frac{3UO_3}{U_3O_8}=\frac{y}{y_2};\qquad \frac{U_3O_8}{U_3O_8}=\frac{a-(x+y),}{y_3}$$

$$y_1+y_2+y_3=b=\frac{U_3O_8}{3UO_2}x+\frac{U_3O_8}{3UO_3}y+\frac{U_3O_8}{U_3O_8}$$

$$[a-(x+x)]$$

$$b=1{,}03950x+0{,}98135y+a-x-y$$

$$b-a=0{,}03950x-0{,}01865y \text{ și}$$

$$x=\frac{b-a+0{,}01865\,y}{0{,}03950}\ g\ UO_2 \qquad (1)$$

Relația (1) permite determinarea cantității de UO_2 din amestecul de oxizi, dependent de variația de masă ($\Delta m_p = b-a$) a probei supuse calcinării și dependent de cantitatea de UO_3 (y grame UO_3) din cele a grame de amestec de oxizi (UO_3 se determină prin metoda cu citrat).

c. *Determinarea cantitativă a U_3O_8*

Cantitatea de U_3O_8 din amestecul de oxizi se determină din diferența:

$$a-(x+y)=\text{g } U_3O_8, \text{ respectiv, } 100-(\%\ UO_2+\%\ UO_3)=\%\ U_3O_8 \qquad (2)$$

Rezultatele analizei cantitative a amestecului de oxizi sînt prezentate în tabelul 2.

2. Verificarea rezultatelor analizei

Se determină variația de masă obținută practic în urma calcinării celor a grame amestec de oxizi:

$$\Delta m_p = b-a \text{ grame} \qquad (3)$$

Se calculează variația de masă Δm_t a celor a grame amestec de oxizi supuse calcinării, dependent de compoziția amestecului de oxizi, obținută prin analiză:

$$\Delta m_t = C_m - S_m \qquad (4)$$

Tabelul 2

REZULTATELE ANALIZEI CANTITATIVE A AMESTECULUI DE OXIZI UO_2, UO_3, U_3O_8

Nr. det.	Cantitatea de $UO_2+UO_3+U_3O_8$ calcinată a, g	Cantitatea de U_3O_8 rezultată b, g.	$\Delta m_p = b-a$, g	Cantitatea de UO_3 din a g amestec de oxizi		Cantitatea de UO_3 determinată		Cantitatea de U_3O_8 determinată, %
				y, g·10⁻³	%	x	%	
1	0,2768	0,2868	+0,0100	4,124	1,49	0,2551	92,16	6,35
2	0,2505	0,2587	+0,0082	4,066	1,62	0,2095	83,65	14,73
3	0,2339	0,2382	+0,0043	5,088	2,17	0,1113	47,57	50,26
4	0,2792	0,2864	+0,0072	6,313	2,26	0,1853	66,35	31,39
5	0,2169	0,2203	+0,0034	9,455	4,36	0,09054	41,74	53,90
6	0,1282	0,1298	+0,0016	6,877	5,36	0,04375	34,13	60,51
7	0,1602	0,1624	+0,0022	9,314	5,81	0,06009	37,51	56,68
8	0,1228	0,1247	+0,0019	8,609	7,01	0,05221	42,52	50,47
9	0,13087	0,13070	—0,00017	2,079	15,88	0,005511	4,21	79,91
10	0,17556	0,17361	—0,00195	0,1153	65,67	0,005063	2,88	31,45

în care: C_m reprezintă creşterea de masă în grame datorită transformării celor x grame UO_2, (determinat cu relaţia (1)) în U_3O_8.

$$C_m = 0{,}03950 \cdot x \qquad (5)$$

S_m reprezintă scăderea de masă în grame datorită transformării celor y grame UO_3, (determinat prin metoda cu citrat) în U_3O_8.

$$S_m = 0{,}01865 \cdot y \qquad (6)$$

Se compară cele două valori obţinute: Δm_p şi Δm_t.

Tot în scopul verificării rezultatelor analizei, se calculează şi raportul U/O din amestecul de oxizi.

Se calculează raportul $(U/O)_p$ dependent de cantitatea de b grame U_3O_8 obţinută prin calcinare.

$$f = \frac{3U}{U_3O_8} = 0{,}8480 \text{ şi } (U/O)_p = \frac{0{,}8480 \cdot b}{a - 0{,}8480 \cdot b} \qquad (7)$$

Se calculează raportul $(U/O)_t$ dependent de compoziţia amestecului de oxizi, obţinută prin analiză, cu relaţia:

$$(U/O)_t = \frac{\%UO_2 \cdot f_{UO_2} + \%UO_3 \cdot f_{UO_3} + \%U_3O_8 \cdot f_{U_3O_8}}{100} \qquad (8)$$

în care factorii f_{UO_2}, f_{UO_3} şi $f_{U_3O_8}$ au valorile: 7,438, 4,959 şi respectiv 5,579 şi reprezintă raportul teoretic U/O din oxizii respectivi.

Se compară valorile $(U/O)_p$ şi $(U/O)_t$.

În tabelul 3 sînt prezentate calculele de verificare şi rezultatele calculului statistic.

Din rezultatele obţinute reiese că metoda elaborată permite efectuarea analizei unui amestec de oxizi UO_2, UO_3, U_3O_8 de compoziţie foarte variabilă, este simplă şi rapidă.

Rezultatele calculului statistic arată că metoda elaborată este exactă, precisă şi cu probabilitate de 95% nu este afectată de erori sistematice.

Tabelul 3

VERIFICAREA REZULTATELOR

Nr. det.	Variaţia de masă $m_p = b - a$, g. 10^2	Variaţia de masă $m_t = C_m - S_m$ g. 10^2	Variaţia de masă $m_t = C_m - S_m$ %	Eroare faţă de $\bar{X}$ ($x = \Delta\overline{m_t}$) %	Valoarea raportului $(U/O)_p$	Valoarea raportului $(U/O)_t$
1	+1,00	+0,9990	99,90	—0,08	7,24	7,28
2	+0,82	+0,8199	99,99	+0,01	7,05	7,12
3	+0,43	+0,4299	100,00	+0,02	6,33	6,45
4	+0,72	+0,7200	99,97	—0,01	6,68	6,68
5	+0,34	+0,3399	100,00	+0,02	6,21	6,33
6	+0,16	+0,1600	100,00	+0,02	6,07	6,18
7	+0,22	+0,2200	100,00	+0,02	6,12	6,24
8	+0,19	+0,1900	100,00	+0,02	6,19	6,33
9	—0,17	—0,0170	100,00	+0,02	5,53	5,55
10	—0,195	—0,1950	100,00	+0,02	5,19	5,22

$\bar{X}(x = 99{,}98\%$.

Rezultatele calculului statistic:

$n = 10$ $S^2 = 1{,}04\ 10^{-3}$ $S = 3{,}23\ 10^{-2}$ $S_{\bar{X}} = 1{,}02\ 10^{-2}$ $P = 95\%$ $k = 9$

$t_{(P)} = 2{,}26$ $A = \bar{X} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} = 99{,}98 \pm 0{,}02$ $t_c = 1{,}96$ $t_c < t_{(P)}$

$1{,}96 < 2{,}26$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq |\bar{X} - A|$; $0{,}023 > 0{,}020$

Bibliografie

1. STONHILL, L. G., Can. J. Chem., **36**, 1958.
2. CHARLOT, G. şi BEZIER, D. Anal. Cuanti. mineral. Masson et lic. 3 ed. 729, 1955. Cf. B p. 268.
3. KENJI MOTOJIMA, HIROYUKI KOSHIDA şi KIMIE IZAWA, Anal. Chem., **32**, nr. 9, 1960, p. 1 083.
4. FLORANCE, T. M. şi FARRAR, Y. Anal Chem., **35**, nr. 11, 1963, p. 1 613
5. MELOAN, E. C., HOLKEBOER, P. şi BRAND, W. W. Anal. Chem., **32**, nr. 7, 1960, p. 791.
6. STROMATT, R. W. şi CONNALLY, R. E. An. Chem. Acta, **345**, 1961, Cf. A. p. 622.
7. ZITTEL G. E. şi DUNLAP, L. B. Anal. Chem., **35**, nr. 2, 1963, p. 125.
8. BRAUN, HOLDER, Van Campen CEADEM 1371 jurn., 1964, Cf. A. p. 622.
9. SHALGOSKI, SMART, Watling Aere — R 4270 Cf. A. p. 622.
10. GRONVOLD, F. Nature, 70, 162, 1948, Cf. B p. 268.
11. GRONVOLD, F. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1, 357, 1955, Cf. B p. 245
12. MCCOY, ASHMAN, Amer. J. Sci., 26, 521, 1908. Cf. B p. 254.

Intrat în redacţie: 19.VII.1986

cooperare-dezvoltare

În cadrul planului societăţii Supra AB de a mări capacitatea instalaţiei de acid fosforic de la Landskroua de la 70 000 la 100 000 t/an P_2O_5, societatea Delfilt Ltd. din Marea Britanie a furnizat două filtre cu bandă. Unul se utilizează pentru îndepărtarea apei şi spălarea sulfatului de calciu semihidrat, iar celălalt pentru îndepărtarea apei şi spălarea nămolului de silice / acid fluosilicic 20% .

Phosphorus and Potassium, nr.—148, mar.-apr. 1987, p. 12.

L.B.

În Brazilia s-a hotărît dezvoltarea rezervelor de rocă fosfatică de la Santa Catarina. În cadrul acestei hotărîri, societatea Petrofertil va mări producţia de rocă fosfatică pînă la 900 000 t/an şi va construi o instalaţie de acid fosforic cu o capacitate de 165 00 t/an P_2O_5, care va intra în funcţiune în 1990, şi o instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 396 000 t/an, care va intra în funcţiune în 1993/94.

Phosphorus and Potassium, nr. 148, mar.-apr. 1987, p. 13.

L.B.

Societatea Klokner Ina a obţinut un contract în valoare de 60 mil. DM pentru modernizarea unor instalaţii de la Kaufe Zambia. Contractul include instalaţia de gazeificare a cărbunelui şi instalaţiile de fabricare a amoniacului, acidului azotic şi îngrăşămintelor cu azot.

Fertilizer International, nr. 247, mar. 1987, p. 6.

L.B.

În Australia, societatea Queensland Phosphote Ltd. va dezvolta producerea acidului fosforic la instalaţia sa de la Mount Isa, utilizînd 250 000 t/an sulf. Ea va construi, de asemenea, în acest loc o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric.

Phosphorus and Potassium, nr. 148, mar.-apr. 1987, p. 14.

L.B.

ALECSANDRU PAVEL

Acțiunea distructivă a coroziunii fisurante în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice (II)*

C.Z.: 620.193.665.5.051:661.7

Se definește și se studiază factorul de intensitate al tensiunii în contextul preceptelor moderne ale mecanicii ruperii materialelor. Se formulează condițiile de fiabilitate și de rebutare corespunzătoare. Se studiază problemele fisurării lente și cele privind fracturarea prin CORFIS.

The stress intensity factor is defined and studied according to the newest principles of the mechanics of material breakage. The corresponding conditions of brittleness and rejection are presented. The problems of slow breakage and CORFIS cracking are also studied.

Определяется и изучается фактор интенсивности напряжения в свете современных знаний механики разрыва материалов. Формулируются соответствующие условия надежности и брака. Изучаются вопросы медленного трещинообразования и разрыва с помощью КОРФИС-а.

Așa cum a rezultat din nota anterioară *, pentru practician — fie el constructor, metalurg sau tehnolog de exploatare —, cunoașterea susceptibilității materialelor la CORFIS prezintă o deosebită semnificație din punctul de vedere al *proiectării optime*, adică al raportului dintre solicitarea mecanică, consumul de material, cheltuielile de investiție, exploatare și mentenanță, alte influențe (mediul înconjurător, factorul uman etc.). Tradițional și în majoritatea cazurilor, drept parametru privind susceptibilitatea la CORFIS a oțelurilor servește, încă, așa-numita *durabilitate* a materialului nominalizat, într-un mediu agresiv, în circumstanțele unei concomitente solicitări mecanice. Acest context implică stabilirea duratei pînă la *ruperea* unei epruvete necrestate, sub acțiunea unei anumite solicitări mecanice (întindere/tracțiune, încovoiere/flexiune sau răsucire/torsiune) într-un mediu corosiv, în funcție de diferiți factori; temperatura agentului agresiv, concentrația acestuia, tratamentul termic al materialului pus în operă etc. Totuși, în lucrarea [40] se apreciază ca fiind insuficientă măsurarea și/sau cuantificarea durabilității respective, deoarece nu se disting net durata pînă la apariția fisurii și durata corespunzătoare procesului de extindere a fisurii formate, ci numai se sesizează ambele fenomene, nefiind posibilă delimitarea certă dintre ele.

Prin urmare, referitor la susceptibilitatea față de CORFIS, se impune identificarea și, deci, definirea unui *indicator anume*, special, al materialelor, așa cum, dintr-un alt unghi de vedere, se determină limita tehnică de curgere ($\sigma_c = \sigma_{0,2} = R_{0,2}$) sau rezistența de rupere ($\sigma_r = R_r$). Rezolvarea acestei probleme, care nu este deloc simplă, devine posibilă prin valorificarea preceptelor moderne ale mecanicii ruperii materialelor (Fracture mechanics), dezvoltate mult — în anii din urmă — în S.U.A., U.R.S.S., R. F. Germania etc. [20, 27, 62, 68, 90, 98, 102, 106, 122, 148, 169, 174 ș.a.].

În condițiile exploatării tehnologice, *ruperile* sau cedările prin rupere se datoresc — în marea lor majoritate, notează Sanz [122] — *extinderii* dimensiunilor unui defect de tip *fisură* ca efect al coroziunii, respectiv al acțiunii unui mediu agresiv (CORFIS), ca efect al variabilității ciclice a intensității solicitărilor mecanice (oboseală) etc. Fenomenul este specific mai ales în cazul ruperilor care survin pentru intensități mici ale tensiunilor mecanice, fără o prealabilă deformare plastică globală a elementului afectat (fisurat). În prezent, rolul fisurilor mici în generarea de ruperi intempestive, bruște, brutale (brittle fracture) sau fragile este bine evidențiat de mecanica ruperii, care, de altfel, calculează *lungimea critică* a defectelor începînd cu care — în circumstanțele unui efect dat — defectele respective devin susceptibile de *propagare bruscă*. Se impune, de la sine, deci, ca fiind pe deplin logică, aplicarea și în alternativele CORFIS a conceptelor și rezultatelor studiilor fundamentale privind rezistența materialelor, elementelor, structurilor și sistemelor la propagarea bruscă a fisurilor.

Cedarea prin CORFIS parcurge următoarele *trei stadii* [122]:

— *stadiul 1* → formarea de *amorse* (de tipul unor ușoare punctări prin înțepare, fig. 4, a) la suprafața metalului, ca efect direct și inevitabil al coroziunii neuniforme;

— *stadiul 2* → amorsa devine o *fisură* (fig. 4, b),

* Prima parte a articolului a apărut în Rev. Chim. București, **38**, nr. 10, 1987, p. 922

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Utilaje și Tehnologie Petroliere.

ale cărei dimensiuni continuă să se *extindă lent* din punct de vedere macroscopic (tabelele 4 și 5);

Tabelul 4

VALORI CALCULATE PRIVIND CINETICA FRACTURĂRII COROSIVE [40]

Metalul	Mediul agresiv	Densitatea de curent, A/cm²	Viteza de extindere a fisurilor v_f, m/s
Aluminiu	—	1	$3 \cdot 10^{-7}$
Fier	Acizi	50	max. $2 \cdot 10^{-5}$

— *stadiul 3* → *ruperea* (fig. 4, c), cînd fisura, extinzîndu-se, atinge o anumită dimensiune (lungime), suficient de mare, numai *critică*.

Într-una din lucrările sale mai recente (1981/1983), Parkins [101] determină — pe baza măsurărilor electrochimice — domeniile potențiale de fisurare și viteza maximă posibilă de extindere a fisurilor, aprecind, totodată, viteza de creștere a fisurilor, sensibile la caracterul mediului ambiant (tehnologic) și dependente de mecanismele dizolvării.

Cantitativ, Mecanica ruperii permite analizarea stadiilor *2* și *3* ale CORFIS, ideea de bază fiind aceea a studierii pe un material sau element dat, deja fisurat și pus sub sarcină mecanică, a efectului unui mediu agresiv. Astfel, devine posibilă investigarea *propagării lente* a fisurii și, în final, a *ruperii* pe o epruvetă clasică, respectiv studierea comportării elementelor și structurilor reale *cu defecte*, datorite solicitărilor ciclice, coroziunii fisurante etc. [122]. Actualmente, problema prezintă importanță deosebită, deoarece experimental s-a constatat că anumite și destul de numeroase aliaje (de titan, de tip inconel etc.), aparent insensibile la CORFIS în alternativa epruvetelor lucioase, devin foarte sensibile la aceeași acțiune distructivă dacă sînt prezente fisurile [18, 20, 46, 62, 106]. Prin urmare, se va presupune de la bun început că materialul sau elementul supus la CORFIS posedă a priori cel puțin o fisură. Avîndu-se în vedere că preceptele mecanicii ruperii sînt foarte bine aplicabile la materialele *puțin tenace*, concluziile lucrării se vor referi în special la oțelurile și la alte aliaje sau elemente metalice cu rezistență mecanică (de rupere, de plesnire, de despicare etc.) corespunzător de ridicată.

4.1. *Introducere în mecanica ruperii materialelor* [102]

Obiect și probleme. Un element, o structură și, deci, un sistem tehnic ies din serviciu atunci cînd încetează să mai corespundă scopului pentru care au fost realizate, ceea ce se poate datori: a) modificării considerabile a configurației (formei constructive) inițiale, provocate, bunăoară, prin importante *deformări ireversibile* plastice sau de fluaj; b) dezetanșării corespunzătoare *fisurilor străpunse* în materialele de bază și de adaos (suduri), întotdeauna însoțite de scăpări mai mult sau mai puțin notabile, în mediul înconjurător, de substanțe periculoase — nocive, inflamabile, explozive etc.; c) avarierii, autoavarierii sau distrugerii

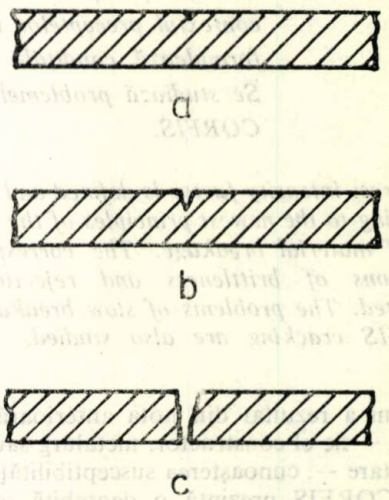


Fig. 4. Stadiile fracturării corosive:
a—formarea amorsei (stadiul 1); *b*—fisurarea, respectiv extinderea fisuri (stadiul 2); *c*—ruperea, respectiv fracturarea propriu-zisă (stadiul 3).

intempestive, mai mult sau mai puțin brutale, a sistemului însuși, generate de o anumită *stare defectologică evolutivă* în timp.

În calculele inginerești clasice, tradiționale, atenția cea mai mare și, deci, prioritatea se acordă primei alternative, în baza căreia s-ar putea formula cerințe și restricții pe deplin satisfăcătoare dacă elementele structurile *reale* ar fi omogene și perfecte din punctul de vedere al execuției *curente*. Cum se știe, însă, din practică, toate construcțiile mecanice sînt neomogene

Tabelul 5

VALORI CONSTATATE EXPERIMENTAL PRIVIND CINETICA FRACTURĂRII COROSIVE [40]

Aliajul sau metalul	Electrolitul	Viteza de fisurare mecanică v_f, m/s	Evoluția fracturării
Fier moale	Soluție fierbîndă de 55% $Ca(NO_3)_2$	$5 \cdot 10^{-7}$	Intercristalin
Oțel moale	Soluție la fierbere de 33% NaOH, 120°C	$4 \cdot 10^{-8}$	Intercristalin
Oțel Cr/Ni austenitic	Soluție la fierbere de 42% $MgCl_2$, 144°C	circa 10^{-6},$6 \cdot 10^{-7}$,$1 \cdot 10^{-7}$	Transcristalin
Oțel Cr/Ni de tip 18/8	Soluție fierbîndă de $MgCl_2$, 146°C	10^{-6}	Transcristalin
Aliaj Mg — 8% Al	Soluție saturată de $KCl + K_2Cr_2O_7$, 22°C	Pînă la $2 \cdot 10^{-5}$	Transcristalin Intercristalin
Aliaje binare Al — Ti	Soluție saturată de KI, 22°C	Pînă la $1 \cdot 10^{-3}$	Transcristalin
Aliaje Al—2,5% Mg—6% Zn	Soluție saturată de KI, 22°C	Pînă la $5 \cdot 10^{-3}$	Intercristalin

și prezintă defecte de material, defecte de execuție, discontinuități și concentrări de eforturi unitare etc. În astfel de condiții, o utilizare rațională și eficientă a materialelor tehnice impune însușirea unor concepte noi privind capacitatea portantă a elementelor, structurilor și sistemelor cu o anumită stare defectologică (fisuri etc.), respectiv, formularea unor *criterii neclasice* de apreciere cantitativă a alternativelor de distrugere și, implicit, a riscurilor corespunzătoare.

Mecanica ruperii este o știință interdisciplinară care, studiind procesul ruperii în elementele și structurile *reale*, imperfecte (cu discontinuități fizice), urmărește să fundamenteze teoretic și să confirme experimental metodele de evaluare cantitativă a *capacității disponibile* de rezistență mecanică și, deci, de solicitare adecvată, aceasta în condițiile considerării atît a discontinuităților, ca atare, cît și a modului specific de comportare sub sarcină a materialelor, în funcție de caracteristicile dimensionale proprii și de cele ale regimurilor de exploatare.

Formulîndu-și obiectivul principal în stabilirea unor corelații între tensiunile mecanice și factorii geometrici definitorii, mecanica ruperii înlocuiește caracteristicile mecanice ale proiectării tradiționale (rezistența de rupere, reziliența, duritatea etc.) prin mărimi fizice noi, care definesc *univoc* așa-numita rezistență mecanică, mecanochimică etc. a materialelor. Aceste mărimi sînt (v. și STAS 9760-84):

— *factorul de intensitate al tensiunii* (mecanice → K), în N/mm$^{3/2}$, care exprimă concentrarea tensiunii, într-un corp elastic, în zona adiacentă vîrfului unei fisuri ale cărei flancuri au tendința să se deschidă deplasîndu-se — pentru $K = K_I$ — după o direcție perpendiculară pe flancurile fisurii, sub acțiunea solicitărilor aplicate corpului; factorul K (stress intensity factor) este proporțional cu sarcina aplicată, depinzînd de lungimea fisurii și de dimensiunile epruvetei *;

— *factorul critic de intensitate al tensiunii* (mecanice → K_C), uzual denumit *tenacitate la rupere*, în N/mm$^{3/2}$, care se identifică cu factorul K în condițiile stării plane de deformare căreia îi corespunde *prima extindere* a fisurii;

— *deplasarea de deschidere a fisurii* (δ), în mm, care reprezintă deplasarea flancurilor fisurii din îndepărtarea acestora — pentru $\delta = \delta_I$ — sub acțiunea forței aplicate;

— *deplasarea critică de deschidere a fisurii* (δ_C), în mm.

Griffith, Orowan, Irwin, Yokobori, Wllse, Dugdale, Mushkelishvili, Nadai, Mc Clintock, Sanz ș.a. sînt fondatorii teoriilor moderne privind mecanica ruperii materialelor.

Modurile de extindere a fisurilor. Evoluția unei fisuri și, deci, modul cum acesta se extinde, respectiv se propagă, depind determinant de starea de eforturi unitare existentă în zona în care ea este plasată. După mișcarea relativă a suprafețelor de rupere, situate de o parte și de alta a planului în care se extinde fisura, evoluția și, deci, propagarea acesteia se pot realiza — potrivit modelului lui Irwin [68] — în conformitate cu următoarele *moduri fundamentale de deplasare* (fig. 5):

— *modul I (1)* → fisura se extinde prin *deschidere*, punctele aparținînd suprafeței de fisurare deplasîndu-se normal la planul fisurii (fig. 5, a);

— *modul II (2)* → fisura se extinde prin *lunecare dreaptă*, frontală, deplasările punctelor din suprafața de fisurare efectuîndu-se în planul fisurii, perpendicular pe marginea acesteia și în sensul avansării sale (fig. 5, b);

— *modul III (3)* → fisura se extinde prin *lunecare curbă*, laterală sau spirală, deplasările punctelor din suprafața de fisurare efectuîndu-se de asemenea în planul fisurii, însă paralel cu frontul acesteia.

Evident, toate celelalte moduri de fisurare posibile pot fi descrise prin *suprapunerea*, respectiv prin combinarea corespunzătoare a celor trei moduri fundamentale precizate. Deoarece expresia analitică a tensiunii mecanice din vîrful fisurii depinde de modul extinderii

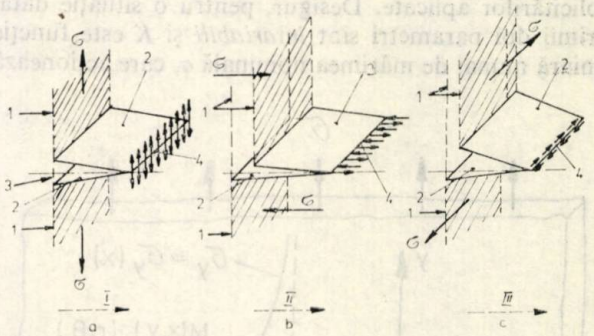


Fig. 5. Modurile fundamentale de deplasare, respectiv de extindere (propagare) a fisurilor — modelul Irwin [68]: *a*—deschiderea fisurii (modul I sau 1); *b*—lunecarea dreaptă (modul II sau 2); *c*—lunecarea curbă (modul *III* sau 3); 1—suprafața atacată de coroziune; 2—suprafețele (flancurile) fisurii; 3—frontul fisurii; 4—rădăcina (vîrful) fisurii. *Observație.* Săgețile de la rădăcina fisurii indică sensul deplasării punctelor aparținînd suprafeței fisurate. Săgețile punctate (notate cu *I*, *II* și *III*) indică sensul extinderii, respectiv al propagării fisurii (în figură, de la stînga înspre dreapta).

acesteia, rezultă că și energia de deformare *elastică* eliberată prin *rupere*, se evaluează în funcție de modul respectiv I, II sau III (1, 2 sau 3). Cele mai multe și mai periculoase cedări intempestive, brutale sau fragile, survin după modul I (1), pentru care energia de deformare elastică *disponibilă* și deplasările frontului fisurii sînt *maxime*.

Factorul de intensitate al tensiunii. Factorul de intensitate al tensiunii mecanice, notat cu K, reprezintă măsura *amplificării* eforturilor unitare respective σ, generate de prezența unei fisuri, în raport cu aceleași eforturi unitare *nominale*, existente într-un element (epruvetă etc.) în absența fisurii.

În Mecanica ruperii materialelor *liniar elastice* se demonstrează că, pentru fisurile străpunse ascuțite, la distanțe mici de vîrful acestora, tensiunea mecanică σ tinde spre o dependență liniară de inversul rădăcinii pătrate a distanței (fig. 6). Așadar, relația dintre tensiunea mecanică și distanță prezintă o *singularitate* care este situată în vîrful fisurii, pentru cazul unei fisuri *străpunse*, de lungime $2a$, situate într-o placă infinită solicitată la întindere *monoaxială* (după direcția axei y — fig. 6) rezultînd [98]:

$$\sigma_y = \frac{\sigma}{\sqrt{1 - (a/x)^2}}, \quad [\text{N/mm}^2] \qquad (13)$$

* Alte unități de măsură pentru factorul K: 1 MN/m$^{3/2}$ = 1 MPa·m$^{1/2}$ = = 31,62 N/mm$^{3/2}$ (STAS 9760—84).

unde σ este tensiunea mecanică nominală, N/mm².

Factorul de intensitate al tensiunii are următoarea *formulă structurală* [27, 98, 102]:

$$K = Y\sigma\sqrt{a}, \qquad [\mathrm{N/mm^{3/2}}] \qquad (14)$$

în care Y este o mărime (funcție) adimensională ce depinde de geometria elementului (epruvetei → STAS 9760-84), a structurii sau a sistemului. Bunăoară, pentru plăcile omogene solicitate la întindere uniformă monoaxială, avînd o fisură străpunsă cu lungimea $2a$ mai mică decît a șasea parte din lățimea $L = W$ a plăcilor în discuție, adică $2a < L/6 = W/6$, se obține expresia [98]:

$$K = \sqrt{\pi}\ \sigma\ \sqrt{a} = 1{,}77245\ \sigma\ \sqrt{a}\ ,$$

deci $Y = \sqrt{\pi} = 1{,}77245$. Pentru cele trei moduri fundamentale de extindere (propagare) a fisurii corespund factorii $K_{\mathrm{I}} = K_1$, $K_{\mathrm{II}} = K_2$ și $K_{\mathrm{III}} = K_3$.

Așadar, factorul K depinde de geometria elementului, a structurii sau a sistemului studiat, de modul de solicitare și de mărimea, respectiv de intensitatea solicitărilor aplicate. Desigur, pentru o situație dată, primii doi parametri sînt *invariabili* și K este funcție liniară numai de mărimea nominală σ, care acționează

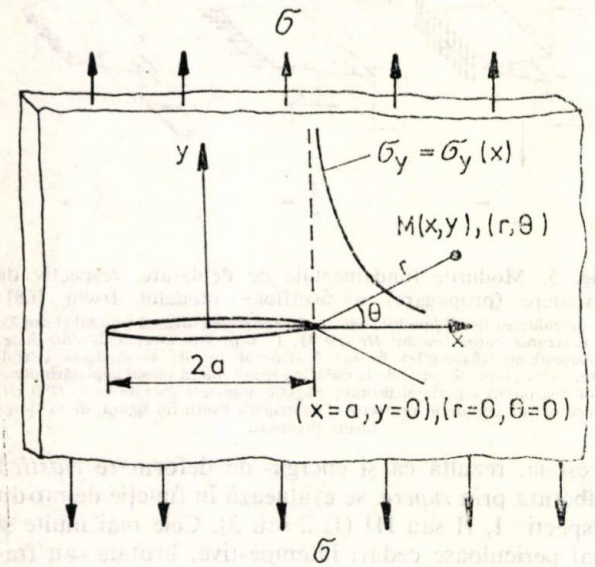


Fig. 6. Ilustrarea exemplificativă a efectului unei fisuri străpunse ascuțite [102].

perpendicular pe direcția defectului. Crescînd progresiv solicitarea, se constată că, pentru o anumită valoare $\sigma = \sigma_{\mathrm{fis}} \ll \sigma_r$, fisurile *se extind brusc*, brutal, intempestiv și *survine ruperea casantă*, fragilă sau brutală. Acea valoare a factorului K, care este determinată cu acest din urmă efort unitar $\sigma = \sigma_{\mathrm{fis}}$, se numește *factor critic* de intensitate al tensiunii mecanice și se simbolizează prin $K_C = K_c = K_{cr}$. De cele mai multe ori, indicele $C \to c \to cr$ este precedat de indicatorul modului fundamental de fisurare căruia îi corespunde factorul K (de exemplu $K_{IC} = K_{Ic} = K_{I\,cr}$ sau $K_{1C} = K_{1c} = K_{1\,cr}$). Cînd fisurarea este de natură mecano-corosivă, atunci factorul critic de intensitate al tensiunii se simbolizează * prin $K_{SCC} = K_{scc} = K_{\mathrm{CORFIS}}$ (respectiv $K_{I\,\mathrm{SCC}} = K_{I\,\mathrm{scc}} = K_{I\,\mathrm{CORFIS}}$ sau $K_{1\,\mathrm{SCC}} = S_{1\,\mathrm{scc}} = K_{1\,\mathrm{CORFIS}}$).

* SCC sau scc → stress corrosion cracking.

Condiția de fiabilitate și condiția de rebutare. Mărimilor critice de tip K le corespund anumite *dimensiuni* (lungime, deschidere, deplasare) *critice* $l_C = l_c = l_{cr}$ sau $l_{\mathrm{SCC}} = l_{\mathrm{scc}} = l_{\mathrm{CORFIS}}$ ale fisurilor, respectiv ale defectelor din element, structură, sistem etc. În consecință, *condiția de fiabilitate* sau *condiția de securitate tehnică*, enunțată astfel [102]:

$$K_{\max} < (K_C,\ K_{\mathrm{CORFIS}}), \qquad (15)$$

se poate reformula în modul următor:

$$l_{\max} < (l_C,\ l_{\mathrm{CORFIS}}), \qquad (16)$$

rezultînd:

$$c_{\mathrm{fis}} = \left(\frac{K_C}{K_{\max}}\ ,\ \frac{K_{\mathrm{CORFIS}}}{K_{\max}} \right) > 1, \qquad (17)$$

respectiv:

$$c_{\mathrm{fis}} = \left(\frac{l_C}{l_{\max}}\ ,\ \frac{l_{\mathrm{CORFIS}}}{l_{\max}} \right) > 1, \qquad (18)$$

c_{fis} numindu-se coeficient de siguranță sau *factor de securitate* la fisurare, respectiv la extinderea (propagarea) unor fisuri sau defecte similare primare. În condițiile unei stări defectologice inițiale bine evaluate, se recomandă $c_{\mathrm{fis}} \geqslant 1{,}20$ [102].

Evident, condițiile (16) și (18) pot fi utilizate pentru impunerea *dimensiunii admisibile* l_a a defectelor (fisurilor inițiale *depistabile* și, deci, a *condiției de rebutare*, rezultînd

$$l_{\max} \leqslant l_a = \left(\frac{l_C}{c_{\mathrm{fis}}},\ \frac{l_{\mathrm{CORFIS}}}{c_{\mathrm{fis}}} \right). \qquad (19)$$

După cum se constată, factorul critic de intensitate al tensiunii este o *caracteristică a materialului* care evidențiază susceptibilitatea acestuia la extinderea (propagarea) *instabilă* a fisurilor și ea individualizează pe deplin materialul dat din punctul de vedere al caracterului și alternativei ruperilor (tenace sau brutale, casante/fragile). Valorile factorului $K_{IC} = K_{1C}$ depind de natura materialului (tab. 6), de temperatură (fig. 7), de acțiunea mediilor ambiante și de lucru (coroziune, influența hidrogenului [10, 102, 154] etc.), de intensitatea radiațiilor penetrante [27] etc.

În general, valorile factorului K_{IC} sînt de ordinul a 1000—7000 N/mm$^{3/2}$ pentru oțelurile de rezistență înaltă (de tip OIR), 2000—4000 N/mm$^{3/2}$ pentru oțelurile de rezistență mijlocie (de tip ORM) și 700—1500 N/mm$^{3/2}$ pentru aliajele de aluminiu.

Observații. 1. Fisurile, considerate ca atare în analiza matematică a Mecanicii materialelor, au la rădăcină (vîrf) o rază de curbură nulă. Prin urmare, factorul K de intensitate al tensiunii nu se poate confunda cu coeficientul (factorul) α_k de concentrare a tensiunilor mecanice [122]. De altfel, coeficientul (factorul) α_k se poate calcula cu formulele clasice ale lui Neuber [187]. 2. În condițiile deformării elastoplastice a elementelor, structurilor și sistemelor cu fisuri (defecte), solicitate mecanic, drept *criteriu de rupere* se utilizează așa-numita integrală $J \to J_{IC} = J_{1\,\mathrm{CORFIS}}$ [27]. 3. Studierea cîmpurilor de tensiuni și deformații în vecinătatea extremității (rădăcinii, vîrfului) unei fisuri se poate concretiza prin diferite metode [27, 68, 99 etc.]. 4. Așadar, Mecanica ruperii ia în considerație cîmpul de tensiuni dinaintea vîrfului unei fisuri preexistente și îl caracterizează prin factorul $K \to K_I$. În general se ține seama de starea plană de deformare (plane strain) și de deschiderea fisurii după modul I (fig. 5, a), acesta fiind dovedit, sub aspect tehnic, ca *extrem de periculos* [14, 20, 27, 135 etc.]

Tabelul 6

VALORILE FACTORULUI K_{IC} PENTRU CÎTEVA MATERIALE TEHNICE [102]

Materialul	Rezistența de rupere σ_r, MPa	Limita tehnică de curgere $\sigma_{0,2}$, MPa	Factorul critic de intensitate al tensiunii K_{IC}, N/mm$^{3/2}$
AISI 4340	1 950	—	3 050
AISI 4340	1 800	—	7 100
AISI 4340	1 700	—	6 400
SAE 4340 H	—	1 600	1 800
300 M	1 950	—	4 750
300 M	1 800	—	6 900
Airsteel X-200	2 100	—	3 000
Airsteel X-200	1 950	—	3 750
Airsteel X-200	1 800	—	3 200
Airsteel X-200	1 700	—	4 450
Maraging Steel 300	—	1 900	1 300
Maraging Steel 250	—	1 800	800
Maraging Steel 300	—	1 650	1 500
H-11	2 100	—	700—3 550
H-11	1 950	—	1 650
H-11	1 800	—	3 200
H-11	1 700	—	3 850
Vascojet 1 000	2 100	—	1 200
Super Hy Tuf.	1 800	—	1 900
Super Hy Tuf.	1 700	—	1 050—1 450
Al 7075	—	500	1 100—1 350
Al 6061 T6	—	—	2 300
Ti-6Al-4V	1 400	—	1 450
Ti 155 A	1 550	—	900—1 000
A 533 B	—	550	3 200
Oțeluri de medie rezistență	circa 490	—	2 500
ASTM A 302 B	—	360	1 900
Oțeluri tip OL 37	410	240	2 800
Oțeluri tip OL 52	590	440	3 400

4.2. *Fisurarea lentă*

În încercările tradiționale (NACE—S.U.A.) de rezistență la CORFIS, de regulă, fisurarea lentă se studiază corelînd durata pînă la cedare (rupere) cu tensiunea mecanică aplicată (fig. 1 și 3), metoda corespunzătoare bazîndu-se, deci, pe tensiunea σ. Evident, durata luată în considerație acoperă toate cele trei stadii ale cedării prin CORFIS (fig. 4).

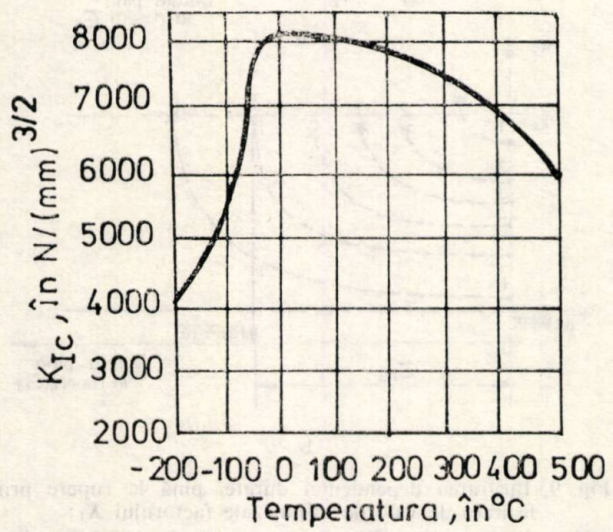


Fig. 7. Dependența de temperatură a factorului critic de intensitate al tensiunii în cazul unui oțel [169].

Conform precizărilor din lucrările [71, 132], fisurarea lentă într-un mediu corosiv poate fi perfect descrisă numai prin intermediul factorului de intensitate al tensiunii, metoda corespunzătoare bazîndu-se, deci, pe factorul $K \to K_I$. În această ultimă alternativă, însă, evoluția cedării prin CORFIS, respectiv evoluția fisurii, se poate urmări doar în stadiile 2 și 3. Pentru ilustrare, se consideră o epruvetă cu fisură centrală, care se solicită mecanic prin intermediul unor forțe de întindere aplicate în axa transversală a fisurii. Asemenea epruvetă posedă proprietatea că, atunci cînd dimensiunile fisurii cresc — forțele aplicate rămînînd *constante* —, factorul K_I se *diminuează*, iar tensiunea mecanică nominală σ se *amplifică* (fig. 8) [99].

Experimental s-a constatat că, pentru anumite combinații „lungime de fisură — sarcină aplicată", propagarea lentă într-un mediu corosiv a fisurii date *se oprește*. Or, dacă fisurarea (fracturarea) corosivă lentă ar fi controlată prin intensitatea tensiunii σ, ea n-ar trebui să se blocheze, deoarece σ crește în permanență. Dacă, dimpotrivă, fisurarea (fracturarea) *lentă în discuție* se controlează prin intermediul factorului K_I, atunci se înțelege că ea trebuie să se oprească la un moment dat, întrucît eforturile unitare la extremitatea fisurii se diminuează în intensitate cînd fisura se propagă (fig. 8).

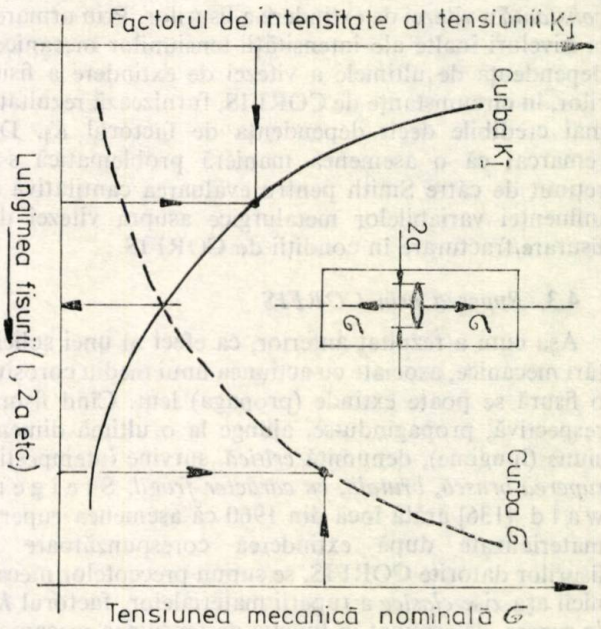


Fig. 8. Variația mărimilor K_I și σ cu creșterea lungimii de fisurare [132].

Relațiile cantitative dintre fisurarea lentă și factorul K_I au fost studiate de către diferiți cercetători [27, 71, 106, 131, 132, 159 etc.]. Bunăoară, efectuînd încercări cu K_I = const. (ceea ce presupune modificarea sarcinilor aplicate epruvetei pe măsură ce fisura se propagă), Johnson și Willner [71] au dovedit că viteza de fisurare este o funcție *liniară* de factorul K_I. Un rezultat asemănător a obținut și van der Sluys [159]. Alți cercetători, dimpotrivă, au constatat că dependența respectivă este o funcție *neliniară* [106, 132]. Este, deci, prematur să se conchidă că

între viteza de fisurare și factorul K_I există o corelație identică pentru toate sistemele „mediu corosiv —factor K_I". Pare, însă, destul de bine stabilit că, pentru K_I = const., viteza de fisurare corespunzătoare este de asemenea *constantă* [122], ceea ce îngăduie a se conchide că factorul de intensitate al tensiunilor K_I este cel ce guvernează viteza de fracturare/fisurare.

Analizînd corelațiile *mecanicii ruperii elastoplastice* în circumstanțe de CORFIS, S m i t h [131] demonstrează că, în abordarea *liniară*, cînd extinderea fisurii se produce la niveluri *joase* ale intensității tensiunilor mecanice, între factorul K_I, corespunzător tensiunilor la vîrful fisurii și viteza de extindere a fisurii corosive trebuie să se constate o *corelație univocă*. Potrivit rezultatelor cercetărilor de laborator privind cuantificarea dependenței vitezei de fisurare corosivă de factorul de intensitate al tensiunilor, devine, astfel, posibilă *prognozarea* propagării în continuare a fisurilor, datorită fenomenului CORFIS, care s-au detectat — în timpul supravegherii exploatării — în elemente sau structuri. Pentru niveluri *înalte* ale intensității tensiunilor mecanice, o corelație univocă între integrala J și viteza de fisurare corosivă nu există, iar tentativa de formulare a unei dependențe între factorul K_I și viteza în discuție nu îngăduie prognozarea extinderii ulterioare a fisurilor detectate la un moment dat. De această dată, o utilitate maximă prezintă numai rezultatele măsurării sub *sarcină constantă* a vitezei de extindere a fisurilor. Prin urmare, la niveluri înalte ale intensității tensiunilor mecanice, dependența de ultimele a vitezei de extindere a fisurilor, în circumstanțe de CORFIS, furnizează rezultate mai credibile decît dependența de factorul K_I. De remarcat că o asemenea manieră problematică s-a reținut de către Smith pentru evaluarea cantitativă a influenței variabilelor metalurgice asupra vitezei de fisurare/fracturare în condiții de CORFIS.

4.3. *Ruperea prin CORFIS*

Așa cum a rezultat anterior, ca efect al unei solicitări mecanice, asociate cu acțiunea unui mediu corosiv, o fisură se poate extinde (propaga) lent. Cînd fisura respectivă, propagîndu-se, ajunge la o ultimă dimensiune (lungime), denumită *critică*, survine intempestiv *ruperea bruscă, brutală, cu caracter fragil.* S t e i g e r w a l d [136] arăta încă din 1960 că asemenea ruperi, materializate după extinderea corespunzătoare a fisurilor datorite CORFIS, se supun preceptelor mecanicii așa-zise *clasice* a ruperii materialelor, factorul K_I *la rupere*, determinat în funcție de tensiunea mecanică aplicată și de lungimea fisurii în momentul cedării intempestive, notîndu-se cu $K_{IC} = K_{Ic} = K_{I\,cr}$ și denumindu-se efectiv sau *critic*. Alți cercetători au obținut rezultate identice [20,71,106 etc.].

Din ilustrarea sugestivă redată în figura 9 rezultă că, atunci cînd fisura se *extinde*, propagîndu-se, factorul K_I crește (fig. 9, b) și pentru $K_I = K_{IC}$ survine intempestiv *ruperea brutală*. Totodată, se pune în evidență o valoare anume, specială, $K_{I\,CORFIS}$, a factorului K_I, sub care *fisurile de natură mecano-chimică nu se mai extind*, respectiv nu se mai propagă (fig. 9, a). Modelul ilustrativ considerat în lucrările [20, 106] a avut ca bază epruvete pentru determinarea factorului critic K_{IC}, cărora li s-au aplicat sarcini astfel încît $K_{I\,1,2,3,\ldots} < K_{IC}$. Apoi, extremitatea fisurilor amorsate s-a supus acțiunii unui mediu corosiv. Ca efect al materializării acțiunii concomitente (în continuare) a sarcinii *statice* și a mediului *agresiv*, fisurile s-au propagat lent, factorul $K_{I\,1,2,3,\ldots}$ a crescut și, la momentul $\tau_{r\,1,2,3,\ldots}$, el atingînd valoarea K_{IC}, a survenit *ruperea brutală* (fig. 9, b). Transpunînd într-o diagramă (fig. 9, a) toate valorile obținute $K_I \rightarrow K_{IC}$, în funcție de valorile corespunzătoare τ_r, se pune în evidență o *asimptotă orizontală* de ordonată $K_{I\,CORFIS}$, astfel că:

$$K_{I\,1,2,3,\ldots} < K_{I\,CORFIS}, \qquad (20)$$

în această ultimă alternativă ruperea brutală *fiind exclusă*.

B e a c h e m și B r o w n [8] au verificat experimental că valoarea factorului $K_{I\,CORFIS}$ nu depinde de tipul epruvetei, însă durata τ_r este sensibil dependentă de tipul epruvetei (fig. 10, a). Tot experimental s-a mai constatat că, pentru două sau mai multe epruvete de același tip, se obține o singură și aceeași valoare $K_{I\,CORFIS}$ (fig. 10, a), dar nu rezultă o singură și aceeași valoare $\sigma_{cr} = \sigma_0$ (fig. 10, b). Conform cu [132], fisurarea lentă în mediu corosiv este determinată de mărimile caracteristice K_I și $\sigma_{cr} = \sigma_0$, însă tensiunea mecanică de prag $\sigma_{cr} = \sigma_0$ nu este prea influențată de geometria epruvetei și, deci, nu se impune ca un *criteriu* în procesul distructiv CORFIS.

S a n z [122] consemnează cu insistență că factorul $K_{I\,CORFIS}$ nu depinde decît de sistemul „material-mediu agresiv" și demonstrează că între K_{IC} și

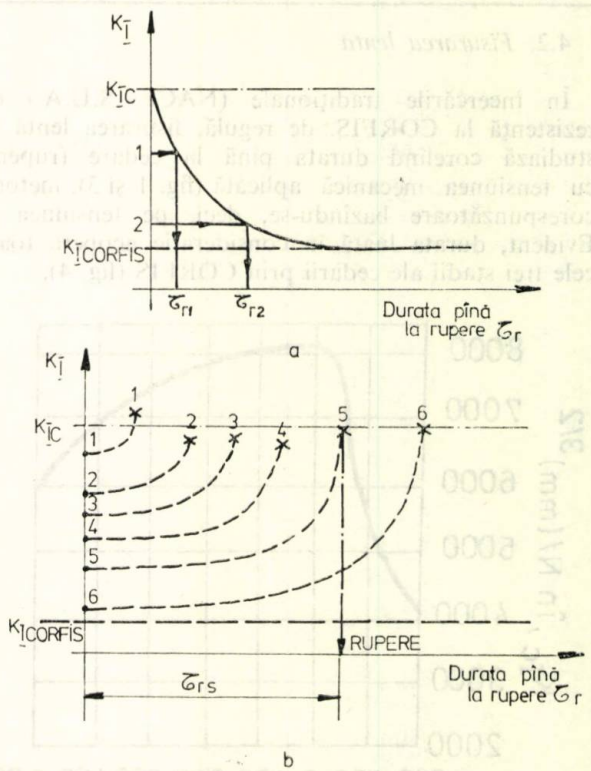


Fig. 9. Ilustrarea dependenței duratei pînă la rupere prin fisurare de valorile inițiale ale factorului K_I:
a—după [106]; *b*—după [20] — ruperea survine atunci cînd $K_I \rightarrow K_{IC}$; punctele 1, 2, ... de pe axa ordonatelor corespund valorilor *inițiale* ale factorului K_I; τ_{r1}, τ_{r2}, ... — duratele după care fisurile respective, propagîndu-se ajung la lungimea lor *critică*, cauzînd *ruperea brutală*.

$K_{I\,CORFIS}$ nu există o anumită corelație, dar întotdeauna se obține:

$$K_{I\,CORFIS} < K_{IC}. \qquad (21)$$

Cunoscînd rezistența mecanică de întrebuințare a unui material tehnic și plecînd de la $K_{I\,CORFIS}$, se poate calcula *lungimea critică* sub care fisurile nu se pot extinde brusc, intempestiv, formulele utilizabile fiind cele știute din mecanica clasică a ruperilor [20, 27, 98, 150, 173 etc.]. Dacă, de asemenea, se cunoaște *curba completă* $K_I - \tau_r$ (fig. 9, a și 10, a), atunci chiar se poate determina dimensiunea critică l_{cr} a defectului care va genera o rupere brutală la finele unui anumit interval τ_r.

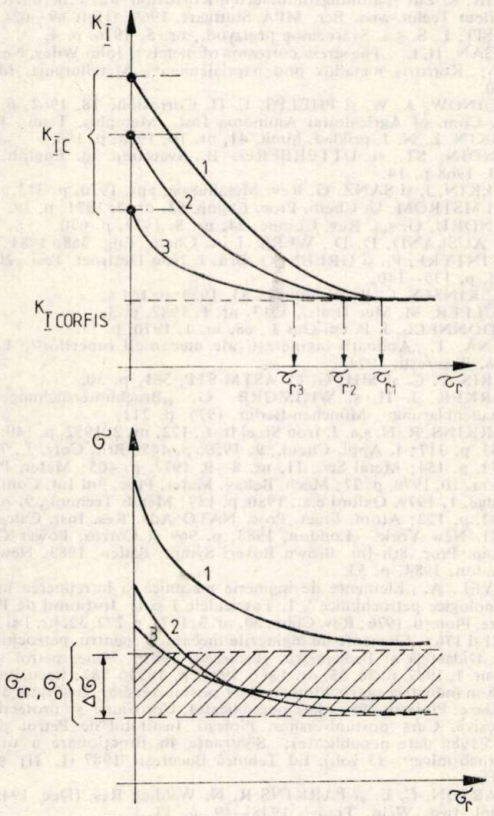


Fig. 10. Determinarea pe epruvete a mărimilor caracteristice $K_{I\,CORFIS}$ și $\sigma_{cr} = \sigma_0$ [8, 132]:
a—determinarea factorului de intensitate al tensiunilor mecanice; *b*—determinarea tensiunii mecanice de prag; *1*, *2* și *3*—semnifică epruvetele (*1*, *2* sau *3*) cu diferite forme de fisuri și de la solicitare mecanică.

Toate epruvetele specifice mecanicii ruperii pot fi utilizate în studierea fenomenelor CORFIS, însă unele dintre ele sînt mai preferate, pentru că nu necesită mașini speciale de încercare, și anume (se folosește terminologia anglo-saxonă) [14, 20]:

— epruveta WOL (Wedgeopen — Loaded — Compact — K_{IC} — Specimen), model 1984 (autor Manjoine M. J.), descrisă de către foarte mulți autori și extrem de folosită;

— epruveta de tip TDCB (Tapered — Double — Cantilever — Beam — Specimen), declarată necorespunzătoare de către S p e i d e l [134];

— epruveta de tip CTS (Compact — Tension — Specimen), care este o variantă a epruvetei WOL;

— epruveta de tip DCB (Double — Cantilever — Beam — Specimen), foarte preferențial utilizată (autor Rolfe S.T.), fiind o epruvetă cu autoîntindere; o variantă a epruvetei DCB a fost concepută de către Dahlberg E.P. (1968); B e r g g r e e n [14] apreciază că epruveta de tip DCB este cea mai adecvată pentru cercetările privind coroziunea fisurantă.

Lucrările [8, 122 etc.] și STAS 9760-84 rețin epruvetele *de încovoiere* (similare celor de reziliență) și epruvetele de *tracțiune cu crestătură* (de tip WOL), primele fiind din ce în ce mai mult utilizate. Fisurarea lentă se poate urmări prin examinarea optică directă, prin măsurarea deplasării (cu traductor extensometric rezistiv) la deschiderea fisurii și prin examinare ultrasonică (emițător de 10 MHz).

Din figura 11 rezultă că, în momentul cînd valoarea efectivă K_I depășește valoarea critică K_{IC}, deci $K_I > K_{IC}$, fisura de lungime l devine *instabilă*, generînd *ruperea brutală*. Dacă mediul tehnologic sau cel înconjurător cauzează *prin coroziune* o extindere lentă a unei fisuri (într-o epruvetă, de exemplu), pentru care — inițial — $K_I < K_{IC}$, atunci această extindere, denumită *subcritică*, implică o continuă amplificare a factorului K_I și în momentul cu $K_I = K_{IC}$ survine inevitabil *ruperea instabilă*. Evident, valoarea inițială

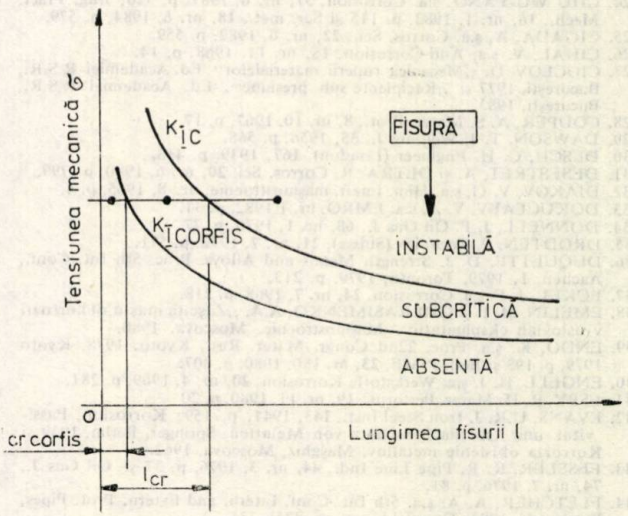


Fig. 11. Corelația generală dintre factorii K_{IC} și $K_{I\,CORFIS}$ pe de o parte și lungimea fisurii l, pe de altă parte, corespunzătoare unui așa-numit *sistem de coroziune* (constituit din materialul tehnic pus în operă și agentul corosiv dat) [14].

minimă K_I, pentru care se produce ruperea prin CORFIS, se identifică cu valoarea critică $K_{I\,CORFIS}$. Așadar, simplexul ($K_{I\,CORFIS}/K_{IC}$) constituie un *indicator al susceptibilității* materialului la fisurare corosivă, factorul $K_{I\,CORFIS}$ fiind o caracteristică * (o constantă) a materialului dat, dependentă de gradul de predeformare, de temperatura metalului, de viteza de solicitare etc. [14].

Studiind experimental fracturarea prin CORFIS a două tipuri de oțeluri cu conținut mijlociu de carbon (0,32% și, respectiv, 0,35%), într-un mediu de 10% soluție de hidroxid de sodiu, R a d h a k r i s h n a n [114] a obținut: $K_{I\,CORFIS} = 1\,250$ N/mm$^{3/2}$ — pentru oțelul cu 0,35%C și $K_{I\,CORFIS} = 1\,345$ N/mm$^{3/2}$ — pentru oțelul cu 0,32%°C.

* Determinată potrivit standardelor ASTM (S.U.A.).

Bibliografie

1. AIYAMA, S. ş.a. Corrosion, S.U.A., **34**, nr. 10, 1978, p. 325.
2. AJOGHIN, F. F. ,,Korrozionnoe rastreskivanie i zaşcita visokoprocinih stalei", Metallurghia, Moskova, 1974.
3. AKOLZIN, P. A. ,,Korrozia metalla parovih kotlov". Gosenergoizdat, Mnscova, 1957.
4. AKSENOVA, L. I. ş.a. Fiz.-him. meh. materialov, **11**, nr. 6, 1975, p. 43.
5. APOSTOLACHE, S. Rev. Chim. (Bucureşti), **26**, nr. 3, 1975, p. 237.
6. ARCIAKOV, I. I. ş.a. Ekspluat., moderniz. i remont oborud. v nefteper. i neftehim. prom. (EMRO), nr. 3, 1982, p. 26.
7. AUSTEN, I. M. ş.a. Metal Sci., **12**, nr. 2, 1978, p. 77; Meas. Crack Length and Shape during Fract. and Fatigue, Warley, 1980, p. 164
8. BEACHEM, C. D., BROWN, B. F. ASTM — STP, nr. **425**, p. 31.
9. BARALIS, G., TANGERINI, I. Electrochim. metallorum, **3**, nr. 1, 1968, p. 103.
10. BAŞTIEN, G. P. Seventh World Petroleum Congr., 1967, **9**, p. 213.
11. BĂUMEL, A. Werkstoffe Korrosion, **17**, 1966, p. 299.
12. BENNETT, J. A. şi QUICK, G. W. National Bureau of standards. Circular 550. Superintendent of Documents, US GPO, Washington, D.C., 1954.
13. BERANGER, G. Corros, et prot. métaux. Ec été CNRS, Les Houches, 1981, Paris, 1982, p. 196.
14. BERGGREEN, J. Werkstoffe und Korrosion, **21**, nr. 8, 1970, p. 640.
15. BERRY, W. E. Techn. Bull. Eng. Exp. Stat. W. Va Univ., nr. **89**, 1968, p. 402.
16. BLEDNOVA, J. M. Tr. Krasnodar. politehn. inst., **71**, 62, 1976, p. 52.
17. BLUMER, A. F. Corrosion, **5**, 1949, p. 135.
18. BOISDE, G. ş.a. Eff. Environ. Mater. Prop. Nucl. Syst., London, 1975, p. 111.
20. BROWN, W. F. ş.a. Corrosion Sci., **5**, 1965, p. 745, Mater. Res. Standards, 1966, Mars, 129—133; ASTM Spec. Tech. Publ. 410, Philadelphia, 1966 şi Met. Rev., **13**, 1968, p. 171, (Rev. 129).
21. CARTER, C. S. Corrosion, **25**, nr. 10, 1969, p. 423.
22. CHAMPION, F. A. Chem. Ind., 1957, p. 967.
23. CHILTON, J. P. Metal Finishing J., **17**, nr. **197**, 1971, p. 140.
24. CHU WU-YANG, ş.a. Corrosion, **37**, nr. 6, 1981, p. 320; Eng. Fract. Mech., **16**, nr. 1, 1982, p. 115 şi Scr. met., **18**, nr. 6, 1984, p. 579.
25. CIGADA, A. ş.a. Corros. Sci., **22**, nr. 6, 1982, p. 559.
26. CIHAL, V. ş.a. Anti-Corrosion, **15**, nr. 11, 1968, p. 14.
27. CIOCLOV, D. ,,Mecanica ruperii materialelor". Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1977 şi ,,Recipiente sub presiune". Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1983.
28. COUPER, A. S. Mater. Prot., **8**, nr. 10, 1967, p. 17.
29. DAWSON, T. J. Welding J., **35**, 1956, p. 568.
30. DESCH, C. H. Engineer (London), **167**, 1939, p. 418.
31. DESESTRET, A. şi OLTRA, R. Corros. Sci. **20**, nr. 6, 1980, p. 799.
32. DIAKOV, V. G. ş.a. Him. i neft. maşinostroenie, nr. **8**, 1965, p. 4.
33. DOKUCEAEV, V. A. ş.a. EMRO, nr. 1 1982, p. 31.
34. DONNELL, J. P. Oil Gas J., **68**, nr. 1, 1970, p. 77.
35. DRODTEN, P. Technica (Suisse), **21**, nr. 7, 1972, p. 571.
36. DUQUETTE, D. J. Strength Metals and Alloys. Proc. 5th Int. Conf., Aachen, **1**, 1979, Toronto, 1979, p. 213.
37. ECKEL, J. F. ş.a. Corrosion, **24**, nr. 7, 1968, p. 218.
38. EMELIN, M. I. şi GHERASIMENKO, A.A. ,,Zaşcita maşin ot korrozii v usloviah ekspluatăţii". Maşinostroenie, Moscova, 1980.
39. ENDO, K. ş.a. Proc. 22nd Congr. Mater. Res., Kyoto, 1978, Kyoto 1979, p. 193 şi Bull. JSME, **23**, nr. 180, 1980, p. 807.
40. ENGELL, H. J. ş.a. Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 4, 1969, p. 281.
41. ESPY, R. H. Mater. Perform., **19**, nr. 11, 1980, p. 20
42. EVANS, U.R. J. Iron Steel Inst., **143**, 1941, p. 159; Korrosion, Passivitat und Oberflachenschutz von Melatten. Springer, Berlin, 1939 şi Korrozia okislenie metallov. Maşghiz. Moscova, 1962.
43. FESSLER, R. R. Pipe Line Ind., **44**, nr. 3, 1976, p. 37 şi Oil Gas J., **74**, nr. 7, 1976, p. 81.
44. FLETCHER, A. A. ş.a. 5th Int. Conf. Intern. and Extern. Prot. Pipes, Innsbruck, 1983, Cranfield, ş.a., p. 325—335.
45. FLIS, J. şi SCULLY, J. C. Corrosion, **24**, nr. 10, 1968, p. 326.
46. FOSTER G. G. şi TAYLOR, J. W. Eff. Environ. Mater. Prop. Nucl. Syst., London, 1975, p. 95.
47. FOX, M. Mater. Perform., **22**, nr. 2, 1983, p. 17.
48. GALLAND, J. ,,Relation entre corrosion sous tension et rupture differes". Cours postuniversitaires de formation professionnelle des cadres. Paris, Centre d'Enseignement de la lutte contre la corrosion, 1969.
49. GALVELE, J. R. Bol. Acad. nac. cienc., **54**, nr. 1—4, 1980, p. 79.
50. GAUGH, R. R. Mater. Perform., **16**, nr. 9, 1977, p. 24.
51. GIROLAMO, V. Il Calore, nr. 3, 1970, p. 155.
52. GLAZKOVA, S. A. şi ŞVARŢ G. L. Him. i neft. maşinostroenie, nr. **4**, 1971, p. 23.
53. GOOCH, T. G. Weld. Res. Suppl., iul. 1974, p. 288s.
54. GOSSETT, J. L. Chem. Eng. **89**, nr. 23, 1982, p. 143.
55. GRAF, L. Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 5, 1969, p. 408.
56. GRÄFEN, H. Werkstoffe Korrosion, **23**, nr. 7, 1972, p. 527 şi VDJ — Berichte 214 — Werkstoffe und Bauteilfestigkeit — Tagung Düsseldorf 1974, p. 33.
57. GULIAEV, V. N. ş.a. Teploenerghetika, nr. 9, 1961.
58. GUTMAN, E. M. ş.a. Transp. i hran. nefti i nefteproduktov, nr. 10, 1980, p. 14
59. HARRIS, D. O. Residual Stress and Stress Relaxat. Proc. 28 Sagamore Army Mater. Res. Conf., Lake Placid, N. Y., 13—17 July, 1981. New York — London, 1982, p. 273.
60. HENNECKEN, H. ,,Spannungsrisskorrosion an Kugeldruckbehaltem zur Lagerung von flüssigem Ammoniak", Diss. Dr. Ing. Technischen Universitat München, 1984.
61. HENTHOME, M. Chem. Engng., **78**, nr. 26, 1971, p. 163.
62. HERRIGEL, H. R., SARGENT, J. C. Mater. Prot., oct., 1968, p. 26.
63. HITARAŞVILI, M. G. ş.a. Fiz. him. meh. materialov, 7, nr. 4, 1971, p. 19.
64. HOCHMANN, J. ,,Corrosion sous tension des metaux ferroux" Cours postuniversitaires de formation professionnelle des cadres. Paris, Centre d'Enseignement de la lutte contre la corrosion, 1971.
65. HOUDREMONT, E. ş.a. Stahl Eisen, 60, 1940, p. 757.
66. HUMMITSCH, W. şi ZWINTSCHER, W. Schiffsbautechnische Gesellschaft, 1969 şi Werkstoffe und Korrosion, **21**, 1970, p. 346.
67. HUMPHRIES, M. G. şi PARKINS, P. N. El-Korrozia i zaşcita metallov, 3, 1968.
68. IRWIN, G. R. şi WELLS, A. A. J. Appl. Mech., **24**, 1957, p. 361 şi Met. Rev., 10, 1965, p. 233.
69. IURCENKO, I. F. ş.a. Him. i neft. maşinostroenie, nr, **6**, 1970, p. 23 şi ,,Korroziasvarnih soedinenii v okislitelnih sredah". Maşinostroenie Moscova, 1976.
70. JOHNSON, H. E. Diss., Edmonton — Alberta, 1964.
71. JOHNSON, H. H. ş.a. Appl. Mater. Res., **4**, nr. 1, 1965, p. 34. şi Engng. Fract. Mech., **1**, nr. 1, 1968, p. 3.
72. JOHNSON, R. ş.a. Eur. Offshore Steels Res. Semin, Cambridge, 1978, Proc. Abington, 1980, VI/P 15/1—15.
73. JONES, J. A. Trans. Faraday Soc., **17**, 1921, p. 102.
74. KAMOHARA, H. ş.a. Atsureku gidziuţu — Pressure Eng., **14**, nr. 1, 1976, p. 19.
75. KANNINEN, M. F. ş.a. Nucl. Eng. and Des., **48**, nr. 1, 1978, p. 117.
76. KARPENKO, G. V. ş.a. Fiz. him. meh. materialov, **7**, nr. 5, 1971, p. 99 şi Korrozionnoe rastreskivanie stalei. Tehnika, Kiev, 1971.
77. KENNEDY, J. A. şi WHITTAUER, J. A. ,,Stress-corrosion cracking of high strength steels", Pergamon Press, London, 1968.
78. KNOTT, J. F. Metals Technol., **9**, nr. 3—4, 1982, p. 86.
79. KOBZARUK, A. V. ş.a. Fiz. him. meh. materialov, **17**, nr. 2, 1981, p. 15.
80. KOZÎREV, V. N. Fiz. him. meh. materialov, **17**, nr. 2, 1981, p. 103.
81. LAFRANCE, M. ş.a. Pétrole inf. int., nr. **1603**, 1984, p. 27.
82. LEA, C. Corrosion, **40**, nr. 7, 1984, p. 337.
83. LECKIE, H. P. ş.a. Corrosion, **24**, nr. 9, 1968, p. 291.
84. LEHR, K. Zur spannungsinduzierten Korrosion wasserberührter Kesselteilem Techn.-wiss. Ber. MPA Stuttgart, 1969, (Heft 69—02).
85. LIVŞIŢ, L. S. ş.a. Svarocinoe proizvod., nr. 5, 1976, p. 4.
86. LOGAN, H. L. ,,The stress corrosion of metals", John Wiley, New York, 1966; ,,Korrozia metallov pod napriajeniem", Metallurghia, Moscova, 1970.
87. LOGINOW, A. W. şi PHELPS, E. H. Corrosion, **18**, 1962, p. 299t şi Res. Com. of Agricultural Ammonia Inst., Memphis, Tenn., 1961.
88. LOJKIN, L. N. J. priklad. himii, **41**, nr. 10, 1968, p. 196.
89. LUNDIN, ST. şi UTTERBERG, B. Svetsaren in English, p. nr. 2—3, 1968 p. 14.
90. MALKIN, J. şi SANZ, G. Rev. Métallurgie, apr. 1970, p. 313.
91. MALMSTROM, U. Chem. Proc. Engng. **52**, nr. 2, 1971, p. 39.
92. MĂNDRU, G. ş.a. Rev. Chimie, **24**, nr. 8, 1973, p. 630.
93. MC AUSLAND, D. D., WEBB, J. A. Chem. Eng. **368**, 1981, p. 229.
94. MC INTYRE, P., şi GREEN, G. Brit. J. Non Destruct. Test., **20**, nr. 3, 1978, p. 135—140.
95. MC KINSEY, C. R. Welding J., **33**, 1954, p. 161 s.
96. MÜLLER, M. Met Trans., A **13**, nr. 1, 1982, p. 3.
97. O'DONNELL, J. P. Oil Gas J., **68**, nr. 1, 1970, p. 77.
98. PANĂ, T. ,,Aplicaţii inginereşti ale mecanicii ruperilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.
99. PARIS, P. C. şi SIH, G. C. ASTM-STP, **381**, p. 30.
100. PARKER, J. H. şi WIGMORE, G. ,,Bruchuntersuchungen und Schadenklarung", München-Berlin, 1976, p. 211.
101. PARKINS, R. N. ş.a. J. Iron Steel Inst., **172**, nr. 2, 1952, p. 149. şi **174**, 1953, p. 317; J. Appl. Chem., **9**, 1959, p. 445; Brit. Corr. J., **7**, nr. 4, 1972, p. 154; Metal Sci., **11**, nr. 8—9, 1977, p. 405; Mater. Perform. 18, nr. 10, 1979, p. 27; Mech. Behav. Mater. Proc. 3rd Int. Conf., Cambridge, **1**, 1979. Oxford e.a., 1980, p. 139; Metals Technol., **9**, nr. 3—4, 1982, p. 122; Atom. Fract. Proc. NATO Adv. Res. Inst. Calcatoggio, 1981. New York — London, 1983, p. 969 şi Corros. Power Generat. Equip. Proc. 8th Int. Brown Boveri Symp., Baden, 1983. New York-London, 1984, p. 53.
102. PAVEL, A. ,,Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice". I, Fasciculele I şi II. Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti 1976; Rev. Chim. **30**, nr. 3, 1979, p. 272, **32**, nr. 1 şi 2, 1981, p. 71 şi 176; ,,Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie)". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981; Mine, petrol şi gaze, **33**, nr. 1, 1982, p. 38, **35**, nr. 4 şi 6, 1984, p. 183 şi 287; Securitate tehnică în industria petrochimică. Curs postuniversitar. Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1986 (date nepublicate); Coroziune şi protecţie anticorosivă. Curs postuniversitar. Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze, 1985/1986 date nepublicate); ,,Siguranţa în funcţionare a utilajelor petrochimice", (3 vol.), Ed. Tehnică Bucureşti, 1987 (I, II) şi 1988 (III).
103. PEARSON, C. E. şi PARKINS R. N. Welding Res. (Dec. 1949), 95r, Suppl. Inst. Weld. Trans., 1948—49, p. 11.
104. PETIT, M. C. Corros. et prot. métaux. Ec. été CNRS, Les Houches, 1981. Paris, 1982, p. 176.
105. PETROV, L. N. Fiz. him. meh. materialov, **17**, nr. 2, 1981, p. 21.
106. PETTERSON, M. H. ş.a. Corrosion, mai 1967, p. 142.
107. PHELPS, E. H. şi LOGINOW, A. W. Corrosion, **16**, 1960, p. 100.
108. PODLIPSKI, L. A. ş.a. Tr. Vses. n.-i. i proekt.-konstrukt. inst. neft. maşinostr., **3(19)**, 1973, p. 107; EMRO, nr. 5, 1974, p. 10 şi nr. 6, 1979, p. 12.
109. POGODIN, V. P. ş.a. ,,Mejkristallitnaia korrozia i korrozionnoe rastreskivanie nerjaveiuşcei stali v vodnih sredah". Atomizdat, Moskova, 1970.
110. POHMURSKII, V. I. ,,Korrozionno-ustalostnaia procinost stalei i metodî ee povişenia", Hauk. dumka, Kiev, 1974.
111. POPA, M. V. Petrol şi gaze, **24**, nr. 12, 1973, p. 764 şi Rev. Chim. **30**, nr. 5, 1979, p. 463.
112. POPOVICI, P., Jr. şi VĂITEANU, D. Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 561.
113. PORTEVIN, A. Rev. Met., **22**, 1925, p. 179.
114. RADHAKRISHNAN, V. M. ş.a. Indian J. Technol., **18**, nr. 2, 1980, p. 67.
115. RADOVICI, O. şi POPA, M. V. Rev. Chim. 30, nr. 2, 1979, p. 165.
116. REHTER, D. Z. ş.a. Zascita metallov, **12**, nr. 6, 1976, p. 735.
117. RHODES, D. ş.a. Eng. Fract. Mech., **15**, nr. 3—4, 1981, p. 407.
118. RION, W. C., Jr. Ind. Eng. Chem. mart. **49**, 1957, p. 73A.
119. RISCH, K. Chem. Ing. Techn., **51**, nr. 5, 1979, p. 402.
120. SAARINEN, A. şi ONNELA, K. Corrosion Sci., nr. **10**, 1970, p. 809.
121. SAKURAI, T. ş.a. Bull. Jap. Petrol. Inst., **14**, nr. 2, 1972, p. 161.
122. SANZ, G. C.I.T. du C.D.S., **9**, 1968, p. 2 029 şi **1**, 1971, p. 161 şi 201, respectiv Corrosion (France), 1972, **20**, nr. 1, p. 38.
123. SCHIJVE, J. Influence Environ. Fatigue, Conf., London, 1977, VII—XIV.
124. SCHMID, G. C. Mater. Perform., **19**, nr. 4, 1980, p. 9.
125. SCHMIDT, H. W. ş.a. Corrosion, 7, 1951, p. 295.
126. SCHROEDER, W. C. ş.a. Trans. ASME, **58**, 1936, p, 223 şi Trans. AIME, **120**, 1936, p. 387.

127. SCHWARTZ, N. B. ş.a. Iron Age, 202, nr. 22, 1968, p. 71.
128. SCOTT, P.M. Develop. Fracture Mech., nr. 1, London, 1979, p. 221.
129. SCULLY, J. C. Corrosion Sci., 8, nr. 10, 1968, p. 759.
130. SHINOHARA, T. şi MATSUMOTO, K. Dzaire J. Soc. Mater. Sci., Jap., 30, nr. 337, 1981, p. 951.
131. SMITH, E. Adv. Fract. Res. Prepr. 5th Int. Conf. Fract., Cannes, 1981, 2, Oxford e.a., 1981, p. 1 019 şi Int. J. Pressure Vessels and Pip., 1982 10, nr. 2, p. 81.
132. SMITH, H. R. ş.a. Engng. Fract. Mech., 1968, 1, nr. 1, p. 123.
133. SPÄHN, H. ş.a. Techn. Überwachung, 1973, nr. 8—10; Bruchuntersuchungen und Schadenklärung. München-Berlin, 1976, 59 şi 88; Chem. Ing. Techn., 52, nr. 2, 1980, p. 89.
134. SPEIDEL, M. O. Mech. Behav. Mater. Proc. 3rd Int. Conf., Cambridge, 1, 1979. Oxford e.a., 1980, p. 109.
135. SRAWLEY, J. E. şi BROWN, F. W. ASTM, STP, nr. 381, 1965, p. 133.
136. STEIGERWALD, E. A. Proc. ASTM, 60, 1960, p. 750.
137. STEINBERG, B. G. şi KANE, R. D. Proc. 14th annu. offshore technol. conf., Houston, Tex., mai 3—6, 1982, 3, Dallas, Tex., 1982, p. 369.
138. STEINHAUSER, W. şi URBAN, G. Aluminium, nr. 3, 1969.
139. STOIAN, L. Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 43.
140. STRAUSS, M. B. şi BLOOM, M. C. Corrosion, 16, 1961, p. 553t.
141. ŞAPIRO, M. B. ş.a. Him. i neft. maşinostroenie, nr. 5, 1984, p. 32.
142. ŞERBĂNESCU, C. ş.a. Rev. Chim. 24, nr. 5, 1973, p. 353 şi 26, nr. 4, 1975, p. 322.
143. ŞREIDER, A. V. ş.a. Him. i neft. maşinostroenie, nr. 9, 1965, p. 28.
144. ŞVARŢ, G. L. şi KRISTALL, M. M. „Korrozia kimiceskoi apparaturi. Korrozionnoe rastreskivanie i metodi ego predotvraşcenia" Maşghiz, Moskva, 1958.
145. TAKAGAMA, T. şi ISHIMARU, H. Communicare Uz. Ehime Sumitorno Chem., Co., Ltd.
146. TAKEMOTO, M. Kagaku kogaku rombunshu, 6, nr. 5, 1980, p. 441.
147. TAUSCHER, H. şi BUCHOLZ, H. Chemische Technik, 21, nr. 7, 1969, p. 404.
148. TETELMAN, A. S. şi MC. EVILY, A. J. „Fracture of structural materials", J. Wiley, New York, 1967.
149. THOMPSON, K. R. L. şi KEYS, L. H. Metals Austral., 10, nr. 7, 1978, p. 8.
150. TIFFANY, C. F. şi MASTERS, J. N. ASTM, STP, nr. 381, p. 249.
151. TODT, F. „Korrozia i zaşcita of korrozii". Himia, Leningrad, 1967.
152. TOMKINS, B. Metal Sci., 13, nr. 7, 1979, p. 387.
153. TRESSEDER, R. S. ş.a. Corrosion 24, nr. 2, 1968, p. 31.
154. TROIANO, A. R. şi FIDELLE, J.—P. L'Hydrogène dans les métaux. Congr. Int., Paris, 1972. Paris, Science et Industrie, p. 31.
155. TRUMAN, J. E. Int. Metal Rev. 26, nr. 6, 1981, p. 341.
156. TURN, J. C. ş.a. Corrosion, 39, nr. 9, 1983, p. 364.
157. TYZACK, C. Int. J. Pressure Vessels and Pip., 12, nr. 3, 1983, p. 141.
158. VALANTI, V. O. Kjellberg-Erab-Schriften, nr. 4, 1961, p. 1; nr. 1, 1962, p. 12.
159. VAN DER SLUYS, W. A. Engng. Fract. Mech., 1, nr. 3, 1969, p. 447.
160. VASILENKO, I. şi MELEHOV, R. „Fisurarea corosivă a oţelurilor", Nauk. dumka, Kiev, 1977.
161. VEREŞCIAGHIN, K. I. ş.a. Fiz. him. meh. materialov, 8, nr. 1 şi 2, 1972, p. 90 şi 3, respectiv Tr. Vses. n.-i. i proekt. konstrukt. inst. neft, maşinostr., 3, (19), 1973, p. 67.
162. VLAŞCIK, E. M. ş.a. EMRO, nr. 6, 1980, p. 14.
163. VOLLMER, L. V. Corrosion, 8, 1952, p. 326.
164. VOSIKOVSKY, O. şi COOKE, R. J. Int. J. Pressure Vessels and Pip., 6, nr. 2, 1978, p. 113.
165. WALSTON, K. R. Corrosion, 17, 1961, p. 135.
166. WEI, R. P. şi SIMMONS, G. W. Int. J. Fract., 17, nr. 2, 1981, p. 235.
167. WEIDEMANN, R. Eurocor. 77. 6th Eur. Congr. Metal, Corros., London, 1977, p. 521.
168. WELLINGER, K. şi LEHR, K. Mitt. der VGB, 49, nr. 3, 1969, p. 190.
169. WESSEL, E. T. ş.a. „Engineering Methods for the design and selection of material against fracture". Final Techn. Rep. on U.S. Army Contract No. DA-30-069-AMC-602(T), 1966.
170. WIEGAND, H. ş.a. Metalloberfläche, 22, nr. 12, 1968, p. 353 şi 23, nr. 5, 1969, p. 137.
171. ZAVIALOVA, E. P. ş.a. Korrozia i zaşcita v neftegazovoi prom., nr. 3, 1972, p. 3.
172. ZEIS, L. A. şi PAUL, G. T. Hydroc. Process., 54, nr. 9, 1975, p. 229.
173. * * * Mat. Research and standards, mart, 1964, p. 107.
174. * * * „Fracture toughness testing and its application". ASTM Spec. Techn. Publ. nr. 381, Philadelphia, 1965.
175. * * * Cooperheat Newsletter nr. 123, mai 1970.
176. * * * Raport nr. I-71632—14/12, 1971, A/S Ammonia (Danemarca).
177. * * * „Korrozia i zaşcita himiceskoi apparaturi. Spravocinoe rukovodstvo". Himia, Leningrad, 1974.
178. * * * „Tehnika borbî s korroziei". Per. s polsk. Himia, Leningrad, 1978.
179. * * * Steelresearch 1978—1979. Brit. Steel Corp., Birmingham, 1979, p. 20.
180. HERZOG, E. Corrosion. Anti-Corrosion, 2, 1954, p. 3.
181. AEBI, F. Z. Metallkunde, 47, nr. 6, 1956, p. 421.
182. SKORCELLETTI, V. V. şi TITOVA, V. A. JPH (U.R.S.S.), 26, nr. 1, 1953, p. 41.
183. SIDOROV, V. P. şi RIABCENKOV, A. V. „Korrozia i zaşcita v maşinostroenii", Maşghiz, Moscova, 1959, p. 42.
184. Glikman, L. A. „Korrozionno-mehaniceskaia procinost metallov". Maşghiz, Moscova, 1955.
185. LISSNER, O. Z. Metallkunde, 43, nr. 5, 1952, p. 147.
186. * * * „Korrozionnoe rastreskivanie i hrupkost". Maşghiz, Moscova, 1961.
187. PETERSON, R. E. „Stress concentration factors". John Wiley, New York, 1974 şi „Koeffiţienti konţentraţii nepriajenii". Mir, Moscova, 1977.

Intrat în redacţie: 10.VII.1987

recenzii

R. OLINESCU şi M. GREABU. **Chemiluminescenţa şi bioluminescenţa.** Seria Tehnica la zi, Ed, Tehnică Bucureşti, 1987, 252 pag.

Chemiluminescenţa şi bioluminescenţa, fenemene naturale, fac parte din lumea fenomenelor luminescente, a luminii „reci", care sînt cunoscute de mult timp dar, practic, cercetate şi aplicate în ultimii zece ani. Aceste fenomene sînt rezultatul unui surplus de energie, pe care natura îl utilizează pentru a semnaliza, comunica sau apăra şi de a „ucide" la scară celulară.

Lucrarea, prima de acest gen apărută în literatura de specialitate, este divizată în opt capitole precedate de o introducere. În partea introductivă autorii fac o prezentare a fenomenului de bioluminescenţă cunoscut, ca fenomen natural, din preistorie, în timp ce chemiluminiscenţa şi-a găsit aplicări abia în secolul nostru. În capitolul întîi, sînt prezentate fenomenele fizice care stau la baza luminescenţei ca efectele de stingere, fluorescenţa şi activitatea oxigenului. Capitolul al doilea se ocupă de chemiluminescenţă şi se descriu mecanismele chimice ale fenomenului, oxigenul în stare singlet, chemiluminescenţa asociată peroxidării, chemiluminescenţa şi H_2O_2, peroxidazele, reacţia hemoglobină-peroxid de hidrogen, polifenoli, oxidarea auxinelor, acţiunea permanganatului asupra membranelor celulare şi ionii metalici; cel de-al treilea capitol tratează despre bioluminiscenţă — caracteristici şi răspîndire, clasificare chimică, bioluminescenţa licuriciului, originea şi rolul bioluminescenţei şi aplicaţiile analitice ale bioluminescenţei. În capitolul al patrulea sînt date referitoare la tehnica şi aparatura pentru determinările luminescenţei. Capitolul al cincelea este rezervat fenomenelor de luminiscenţă produse în procesele radiative. Sînt prezentate producerea radicalilor liberi, termochemiluminiscenţa, radiaţiile ionizante, reacţiile de fotosensibilizare, electrochemiluminiscenţa şi electroluminiscenţa. Chemiluminiscenţa în fenomenele naturale constituie subiectul celui de-al şaselea capitol, în care se dau date în legătură cu fagocitoza, chemiluminiscenţa unor organe, celulele NK, efectele fotosinamice şi citotoxice, efectele neurotoxice, mutageneza şi acizii humici şi fumul de ţigară. Aplicaţiile biologice, chimice şi clinice fac obiectul celui de-al şaptelea capitol, în care se dau exemple de biochimie analitică de imunochemiluminiscenţă umorală, de măsurători imune prin transfer de energie, de imunochemiluminiscenţa de tip celular, de analiză a compuşilor N-nitrozoaminici, de determinare a clorului şi a derivaţilor şi de titrări pe baza determinărilor chemiluminescente. În ultimul capitol, al optulea, sînt prezentate aplicaţiile tehnice şi industriale ale celor două fenomene la degradarea polimerilor, la uleiuri, la celuloză şi lignină, la controlul unor indici tehnici şi la controlul poluării mediului înconjurător. La baza lucrării a stat o biobliografie de 140 de titluri.

Lucrarea se adresează chimiştilor, biochimiştilor, chimiştilor analişti, farmaciştilor, cercetătorilor, cît şi altor categorii de specialişti, care vor să cunoască un domeniu de vîrf al chimiei şi biochimiei mai puţin cunoscut, dar cu mari perspective într-un viitor apropiat.

C. A. COCIAŞU

GHEORGHE DAN PASAT

Rezistența hidrodinamică a șicanelor radiale din reactoarele prevăzute cu dispozitive de amestecare

C.Z.: 66.023.23:532.5

Se studiază determinarea rezistenței hidrodinamice a șicanelor radiale amplasate în reactoarele cilindrice prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare de tipul turbinei. Utilizînd teoria lui Helmholtz asupra rezistenței obstacolului plasat într-un curent și modelarea matematică a curgerii induse de turbină, pe baza teoriei jeturilor imersate a fost posibilă calcularea rezistenței hidrodinamice a șicanelor. Verificarea modelului prezentat s-a realizat prin determinări experimentale adecvate.

The paper deals with the hydrodynamic resistance of radial systems in the cylindrical reactors provided with mechanical mixing devices of the turbine type. The calculation of the hydrodynamic resistance of the systems was possible by means of the Helmholtz theory on the resistance of an obstacle placed in a stream, and with the help of the mathematical modelling of the turbine induced flow and of the theory of the immersed jets. The model was verified by adequate tests.

Работа имеет цель определить гидродинамическое сопротивление радиальных перегородок, помещенных в цилиндрических реакторах, предусмотренных механическими приспособлениями перемешивания турбинового типа. Используя теорию гельмгольца о сопротивлении препятствия в потоке и математическое моделирование вызываемого турбиной течения, на основе теории погруженных струй стало возможным рассчитать гидродинамическое сопротивление перегородок. Проверка представленной модели делалась путем адекватных экспериментальных определений.

În cadrul industriilor de proces, amestecarea este una dintre cele mai vechi operații fundamentale, regăsindu-se, sub diferite forme, în cvasitotalitatea tehnologiilor chimice și biochimice. În prezent, se observă o dezvoltare vertiginoasă a tehnologiilor bazate pe amestecare, fapt ce a impus o diversificare atît a tipurilor de reactoare, cît și a dispozitivelor de amestecare [1÷4].

Din dorința obținerii unei eficacități ridicate a procesului de amestecare, se tinde spre utilizarea dispozitivelor de amestecare rapide de tipul turbinei sau elicei, ceea ce duce la apariția și dezvoltarea turbionului central, factor perturbator în funcționarea dispozitivelor de amestecare.

În aceste condiții, se impun amenajările interioare, cu rolul de distrugere sau limitare a vîrtejului central și, implicit, de intensificare a procesului de amestecare, prin obținerea unei turbulențe ridicate a mediului asupra amestecării.

Șicanele, spărgătoarele de val și grătarele sînt amenajări interioare utilizate la distrugerea vîrtejului central, cel mai des utilizate fiind șicanele.

Șicanele sînt amenajări interioare, plăci dreptunghiulare plasate vertical sau orizontal în reactor.

Șicanele orizontale sînt amplasate deasupra sau dedesubtul amestecătorului [5], ducînd la distrugerea vîrtejului central și la mărirea tensiunilor de forfecare din lichid.

Șicanele verticale sînt fixate de peretele recipientului, lipite de acesta sau la o distanță oarecare de perete (fig. 1). Șicanele de la perete sînt avantajoase

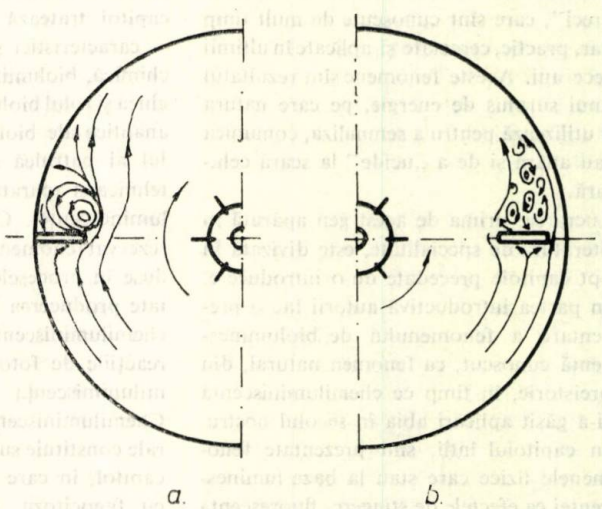


Fig. 1. Amplasarea șicanelor radiale: *a*) lîngă perete; *b*) în curent.

Dr. ing. GHEORGHE DAN PASAT, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

din punctul de vedere al construcției, fixîndu-se mai ușor și rezistînd mai bine la șocuri provocate de mediul supus amestecării. Rushton [6] și Sterbacek [7] arată că, din punctul de vedere al spectrelor de curgere, se obține o îmbunătățire a turbulenței în spatele șicanei, dacă plasarea în curent (fig. 1. *b*) permite o circulație (curgere), în fanta dintre șicană și perete comparabilă cu cea principală.

Limitarea distanței a_s reprezintă un compromis între cele două modalități de plasare, întrucît curgerea parazită prin fanta de lățime $a_s = b_s/5$, contribuie numai la distrugerea zonelor de stagnare din spatele șicanelor, în cazul mediilor biochimice, cînd în fluxul de fabricație sînt cuprinse operații de sterilizare completă a vasului sau în cazul amestecării însoțite de transfer termic de la perete spre mediu, cînd în zonele de stagnare mediul tinde să se depună și să se pietrifice, micșorînd randamentul transferului termic.

Din punct de vedere mecanic, este utilă stabilirea încărcării hidrodinamice a șicanelor verticale, ceea ce permite o dimensionare corectă a acestor tipuri de amenajări.

1. Rezistența hidrodinamică a șicanelor

Determinarea stării de tensiune din șicanele reactoarelor prevăzute cu dispozitive de amestecare este posibilă numai prin adoptarea unui model al curgerii fluidului în zona adiacentă acestora.

Acest model s-a realizat utilizînd teoria lui Helmholtz asupra suprafețelor de discontinuitate, teorie completată de Levi—Civita și Villat [8, 9], care se bazează pe ipoteza neglijării fenomenelor turbionare din spatele obstacolului și considerarea în această regiune a fluidului în repaus.

Din punct de vedere geometric, șicanele sînt plăci plane de secțiune dreptunghiulară, ceea ce permite modelarea matematică a formei obstacolului și utilizarea unor relații cunoscute din mecanica fluidelor.

Aplicarea acestor relații este condiționată de neinfluențarea reciprocă a obstacolelor, condiție rezultată din ipotezele lui Helmholtz, ipoteze care presupun că antrenarea fluidului se face de la distanțe suficient de mari, astfel încît, el să curgă în straturi paralele. Iacob [8] precizează că, din punct de vedere cinematic, experiențele au arătat că schema lui Helmholtz este în concordanță cu mișcarea reală pentru viteze care variază liniar (cvasiliniar) dacă mișcarea fluidului este indusă de o sursă aflată la o distanță de cel puțin 4 ori dimensiunea obstacolului.

În cazul reactoarelor cilindrice prevăzute cu patru șicane verticale dispuse radial, această condiție presupune că $L_s/b_s \geqslant 4$ (L_s reprezentînd distanța dintre două șicane, iar b_s lățimea șicanei).

Prin utilizarea unei șicane de lățimea $b_s = 0{,}1\ D$, condiția impusă anterior este îndeplinită, în mod obișnuit, indiferent de diametrul vasului, ceea ce permite generalizarea ipotezelor lui Helmholtz la reactoarele chimice și biochimice cilindrice, indiferent de gabaritul lor.

Pe baza celor precizate, rezistența hidrodinamică R_s a șicanelor verticale este definită prin intermediul relației:

$$R_s = \frac{1}{2}\rho\zeta\int_{A_s} u_\varphi^2\, dA_s \tag{1}$$

unde A_s reprezintă aria secțiunii obstacolului într-un plan perpendicular pe componenta tangențială u_φ a vitezei induse de amestecător.

În continuare, se prezintă cazul utilizării amestecătoarelor de tip turbină cu pale drepte, numită standard sau Rushton și al șicanelor verticale de secțiune dreptunghiulară.

Determinarea rezistenței hidrodinamice este posibilă numai dacă se precizează componenta tangențială u_φ a vitezei și domeniul de integrare.

Modelarea curgerii induse de turbină pe baza teoriei jeturilor imersate [1] permite exprimarea componentei tangențiale u_φ a vitezei:

$$u_\varphi = \frac{A}{2}\cdot\frac{\Omega^{0,5}}{r^{1,5}}\cdot\frac{a}{(r^2-a^2)^{0,25}}\cdot\left[1-th^2\left(\frac{\sigma}{2}\right)\right] \tag{2}$$

relație în care A, Ω, a și σ sînt parametrii jetului imersat tangențial, cilindric, divergent:

$$A = 0{,}593\cdot\frac{Eu^{1/3}}{\Omega^{1/6}}\cdot nd^2 \tag{3}$$

$$\Omega = 4{,}44\cdot\frac{Eu^{1/2}}{N_Q^{3/2}} \tag{4}$$

$$a = 0{,}406\ d \tag{5}$$

$$\sigma = \Omega\cdot\frac{z}{(r^2-a^2)^{0,5}} \tag{6}$$

Precizarea domeniului de integrare se face pe baza modelului adoptat pentru modelarea curgerii induse ale turbinei cu pale drepte (fig. 2) ceea ce impune următoarele limite:

$$z = \frac{(r^2-a^2)^{0,5}}{\Omega}\cdot\ln\frac{1+\sqrt{1-m}}{1-\sqrt{1-m}}\ ;\quad z=0;\quad r\in[r_E,\ r_2] \tag{7}$$

relații în care m este un parametru care depinde de sensibilitatea aparatelor utilizate pentru măsurarea cîmpului de viteză [1].

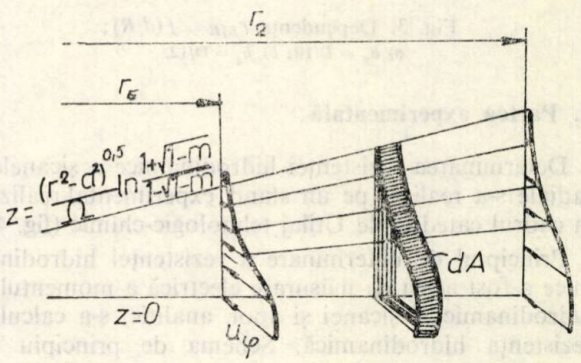


Fig. 2. Domeniul de integrare.

Cu aceste precizări, relaţia (1) devine:

$$R_s = \rho\,\xi\,\frac{A^2\,\Omega^2\cdot a^2}{4}\int_{r_E}^{r_2}\int_0^z \frac{1}{r^3\,(r^2-a)^{0,5}}\cdot$$

$$\cdot\left\{1 - th^2\left[\Omega\,\frac{z}{r^2-a^2)^{0,5}}\right]\right\}^2\cdot dr\,dz \qquad (8)$$

Prin integrare [1], se obţine în final:

$$R_s = \frac{A^2\cdot a^2\cdot\rho\cdot\xi}{24}\cdot(2-m)\,(1-m)^{0,5}\left(\frac{1}{r_E^2}-\frac{1}{r_2^2}\right) \qquad (9)$$

sau

$$R_s = k\cdot\xi\cdot\left(\frac{1}{r_E^2}-\frac{1}{r_2^2}\right) \qquad (9')$$

unde

$$k = \frac{A^2a^2\,\xi}{24}\,(2-m)\,(1-m)^{0,5} \qquad (10)$$

Particularizînd relaţia (9) pentru şicane radiale amplasate lîngă perete, cu lăţimea $b_s = D/10$, se obţine:

$$R_s = 0{,}5625\cdot k\cdot\xi$$

iar pentru $b_s = D/12$

$$R_s = 0{,}44\cdot k\cdot\xi$$

Un alt element esenţial pentru determinarea stării de tensiune din şicane şi, implicit, în dimensionarea acestora îl constituie precizarea centrului de presiune P, de coordonate r_R şi z_R, în care acţionează forţa R_s.

Datorită simetriei curgerii în raport cu planul median al turbinei, rezultă $z_R = 0$, iar r_R se determină prin metode grafo-analitice pe baza modelului de încărcare a şicanei radiale (fig. 2). Întrucît coordonata r_R depinde, în principal, de geometria dispozitivului de amestecare, se recomandă trasarea de grafice care să permită stabilirea rapidă a acestei valori (fig. 3).

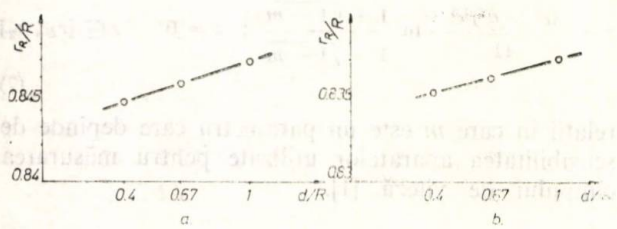


Fig. 3. Dependenţa $r_{R/R} = f(d/R)$:
a) $b_s = D/10$; *b*) $b_s = D/12$.

2. Partea experimentală

Determinarea rezistenţei hidrodinamice a şicanelor radiale s-a realizat pe un stand experimental realizat în cadrul catedrei de Utilaj tehnologic-chimic (fig. 4).

Principiul de determinare a rezistenţei hidrodinamice a fost acela de măsurare electrică a momentului hidrodinamic al şicanei şi apoi, analitic, s-a calculat rezistenţa hidrodinamică. Schema de principiu se bazează pe determinarea unghiului de rotaţie (pivotare) a şicanei în jurul unei axe corespunzătoare

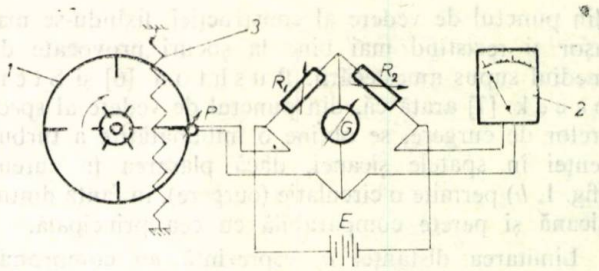


Fig. 4. Stand experimental pentru determinarea momentului hidrodinamic:
1—vas cilindric prevăzut cu 4 şicane radiale; *2*—aparat de măsură; *3*—dispozitiv de măsură; *E*—sursă; *G*—galvanometru; *P*—potenţiometru; $R_{1,2}$—rezistenţe variabile.

laturii şicanei apropiate de peretele vasului. Acest unghi reprezintă mărimea de intrare într-o punte de măsurare, realizată pe baza unor rezistenţe variabile. Prin echilibrarea punţii se poate determina direct, după o etalonare corespunzătoare, momentul hidrodinamic.

În cazul cercetărilor cu caracter reversibil, acestea trebuie conduse după un plan care prevede modificarea alternativă a variabilei (variabilelor) independente, în sens crescător şi descrescător (variaţie aleatoare-stohastică) a variabilei (variabilelor). Planul de cercetare s-a conceput sub forma unor blocuri aleatorizate (de exemplu pătrat greco-latin multiplu), ceea ce a dus la uniformizarea influenţelor necontrolabile asupra rezultatelor (starea psihică a cercetătorului, dereglări ale aparaturii de cercetare etc.). Se exemplifică prin planul experimental aleatorizat de tip „pătrat greco-latin multiplu" pentru studiul rezistenţei hidrodinamice a şicanei, în vasul de diametru $D = 0{,}4$ m (fig. 5).

Na \ d/D	1/3					1/4				
1	AX	BY	CZ	DU	EV	BV	CY	DY	EZ	AU
2	BV	CX	DY	EZ	AU	CU	DV	EX	AY	BZ
3	CU	DV	EX	AY	BZ	DZ	EU	AV	BX	CY
2	DZ	EU	AV	BX	CY	EY	AZ	BU	CV	DX
1	EY	AZ	BU	CV	DX	AX	BY	CZ	DU	EV

n (rot/min)	A	B	C	D	E
	100	200	300	400	500

b_s/D	X	Y	Z	U	V
	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15

Fig. 5. Plan experimental aleatorizat de tip „pătrat greco-latin multiplu.

Pentru calcularea rezistenţei hidrodinamice a şicanei, a fost necesară precizarea coeficientului de rezistenţă hidrodinamică a obstacolului. Din compararea rezultatelor experimentale cu cele calculate pe baza modelului dezvoltat [1] a rezultat:

$$\xi = 2{,}7^{+0{,}12}_{-0{,}2}$$

Determinările experimentale ca şi datele obţinute numeric pe calculator au arătat că rezistenţa hidrodinamică depinde, în primul rînd, de diametrul amestecătorului (fig. 6), ceea ce se justifică prin influenţa

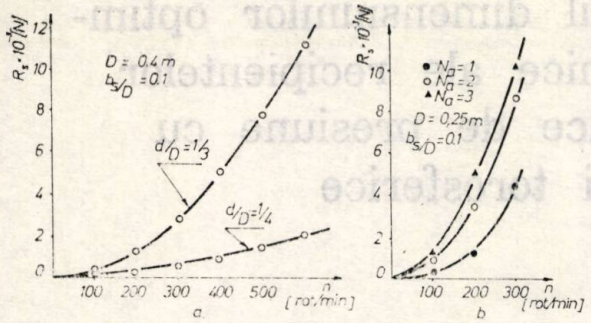


Fig. 6. Dependenţa rezistenţei hidrodinamice a şicanei de turaţia amestecătorului *(a)* şi lăţimea şicanei *(b)*.

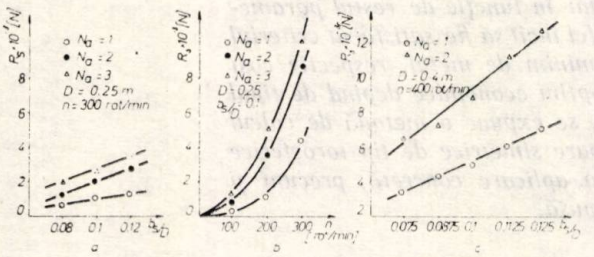


Fig. 7. Dependenţa rezistenţei hidrodinamice a şicanei în funcţie de numărul de amestecătoare pentru diverse valori ale lăţimii şicanei *(a* şi *c)* şi turaţia amestecătorului *(b)*.

directă a acestuia asupra componentei tangenţiale a vitezei care încarcă şicanele radiale.

Utilizarea a 2 sau 3 amestecătoare identice a dus la o creştere a rezistenţei hidrodinamice a şicanei. Aceste creşteri nu sînt proporţionale cu numărul de amestecătoare (fig. 7).

3. Concluzii

Comparînd valorile calculate ale rezistenţei hidrodinamice ale şicanelor radiale în baza relaţiei (9) cu cele determinate experimental, au rezultat abateri în limitele $-6{,}7 \ldots + 12{,}3\%$.

Din compararea datelor obţinute experimental pentru cazul utilizării a 2 sau 3 amestecătoare identice, a rezultat că rezistenţa hidrodinamică a şicanei creşte de 1,6—1,85 ori în cazul utilizării a 2 amestecătoare şi de 2,4—2,6 ori în cazul a 3 amestecătoare, comparativ cu valorile obţinute pentru un amestecător, rezultate care confirmă indirect faptul că puterea necesară amestecării în cazul utilizării a 2 sau 3 amestecătoare identice nu este proporţională cu numărul de amestecătoare, comparativ cu puterea necesară amestecării corespunzătoare unui singur amestecător.

Notaţii utilizate

a	— raza sursei, m
a_s	— distanţa de la perete la şicană (fig. 1), m
A	— parametrul curgerii, $m^2\ s^{-1}$
A_s	— aria secţiunii obstacolului, m^2
b_s	— lăţimea şicanei, m
d	— diametrul (anvergura) amestecătorului, m
D	— diametrul recipientului cilindric, m
l_s	— distanţa dintre două şicane, m
m	— parametru de sensibilitate
n	— turaţia amestecătorului, s^{-1}
r, φ, z	— coordonatele sistemului cilindric
r_E, r_2	— raze definite conform figurii 2, m
r_R, z_R	— coordonatele centrului de presiune P, m
R_s	— rezistenţa hidrodinamică a şicanei, N
u_φ	— componenţa tangenţială a vitezei, $m \cdot s^{-1}$
Eu	— criteriul puterii
N_Q	— criteriul debitului
Ω	— parametrul universal al jetului
ξ	— coeficient de rezistenţă hidrodinamică a obstacolului
ρ	— densitatea mediului, $kg \cdot m^{-3}$.

Bibliografie

. PASAT, G. D., Optimizarea dispozitivelor de amestecare ale reactoarelor chimice şi biochimice de gabarit mare. Teză, de doctorat, I. P. Bucureşti, 1986.
2. VASILTEV, Z. A., USAKOV, V. G., „Apparatît dlaia peremesivaniea jidkih sred", Maşinostroenie, Leningrad, 1979.
3. BRUXELMANE, M., Revue des Frem. et des Ind. Alim. **18**, 1985, p. 35.
4. NAGATA, S., „Mixing, Principles and Applications". J. Willey and Sons, New York, 1975.
5. GREEN, S. J., Trans. Inst. Chem. Eng. **31**, 1953, p. 327.
6. RUSHTON, J. H. şi COSTICH, E. W., Chem. Eng. Progr., **46**, 1950, p. 395
7. STERBACEK, Z. şi TAUSK, P., „Amestecarea", Ed. Tehnică, Bucureşti 1969.
8. IACOB, C., „Introducere matematică în mecanica fluidelor", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1952.
9. DRAGOŞ, L. „Principiile mecanicii mediilor continue", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.

Intrat în redacţie 5.II.1987

ŞTEFAN TEODORESCU
LAVINIA RUSU

Calculul dimensiunilor optim-economice ale recipientelor cilindrice de presiune cu funduri torosferice

C.Z: 66.023.001.24

Calculul dimensional al recipientelor cilindrice pe criterii tehnico-economice se aplică în proiectare relativ recent. În acest calcul, folosind metode de calcul de rezistenţă normate, se stabilesc elemente dimensionale de bază, diametre şi lungimi în funcţie de restul parametrilor determinanţi pentru un caz dat, astfel încît să fie satisfăcut criteriul de economicitate definit prin consum minim de metal, respectiv cost minim. Se precizează că dimensiunile optim economice depind de tipul închizătoarelor recipientelor. În articol, se expune o metodă de calcul pentru recipiente cilindrice cu închizătoare simetrice de tip torosferice a minimelor legate. Articolul include o aplicare concretă, precum şi concluzii privind metoda de calcul propusă.

The dimensional calculation of cylindrical vessels based on technical and economic criteria was recently applied to designing. For this calculus which uses normal strength calculation methods, basic dimensional elements, lengths and diameters are established depending on the other determining parameters for a given case in order to meet the economic criterion defined by the minimal metal consumption and the minimal cost, respectively. The optimal economic dimensions depend on the type of vessel heads. This paper presents a calculation method for cylindrical vessels with symmetrical heads of torospherical type. The paper also describes a practical application as well as conclusions regarding the proposed calculation method.

Расчет размеров цилиндрических приемников на технико-экономических критериях применяется в проектировании сравнительно недавно. Вкратце, при таком расчете, применяя нормированные методы расчета прочностей, определяются основные размерные элементы, диаметры и длины, в зависимости от остальных параметров, установленных для заданного случая, так, чтобы удовлетворялся критерий экономичности, выражаемый через минимальный расход металла, соответственно минимальную стоймость. Подчеркивается, что экономически оптимальные размеры зависят от вида затворов приемников. В настоящей статье излагается метод расчета для цилиндрических приемников с симметрическими затворами торосферического типа связанных минимумов. Статья включает конкретное применение а также выводы о предложенном методе расчета.

Dimensiunile optim-economice ale recipientelor cilindrice de presiune depind de o serie de parametri variabili sau constanţi, incluşi în trei categorii:

1) parametri legaţi de elementele dimensionale: [(raza interioară, $R_i)_v$, (lungimea porţiunii cilindrice, cunoscută şi sub denumirea de lungime între liniile de tangenţă, $\measuredangle)_v$, forma închizătoarelor (semisferice)$_c$, (eliptice)$_c$, (torosferice)$_c$, (conice fără rază de racordare)$_c$, (conice cu rază de racordare)$_c$, (plane)$_c$];

2) parametrii legaţi de condiţiile de funcţionare: [(presiunea, $p)_c$, (temperatura, $t)_c$, (adaosul de coroziune, $c)_c$, (volumul, $V)_c$];

3) parametrii de rezistenţă şi tehnologici de fabricaţie [(rezistenţa admisibilă, $\sigma_a)_c$, coeficientul de calitate a îmbinării sudate, $\varphi)_c$, coeficientul de formă pentru închizătoare: K_e, $K)_c$].

Prof. dr. ing. ŞTEFAN TEODORESCU, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti.
Ing. LAVINIA RUSU, Combinatul Petrochimic — Brazi.

În această sistematizare, indicele „v" simbolizează caracterul variabil, după caz al parametrului, iar indicele „c" defineşte caracterul constant al parametrului.

Optimizarea definită ca realizare cu consum de metal la cost minim presupune stabilirea valorilor pentru rază, respectiv lungime, care în acest caz devin raze şi lungimi optime (R_{0p} şi L_{0p}).

Metoda se bazează pe următoarele ipoteze:

— metodologia de calcul este particularizată la cazul recipientelor cu închizătoare (funduri) simetrice de tip torosferic;

— relaţiile de dimensionare pentru reperele de rezistenţă (manta, fund) sînt cele din [1];

— în cazul funcţiei de optimizare se consideră că raza medie a mantalei R_m, raza medie a fundului R_{mf} şi raza medie de bercluire r_{mf} sînt egale cu razele interioare R_i, R_{fi}, r_{fi}. În continuare se adoptă notaţiile:

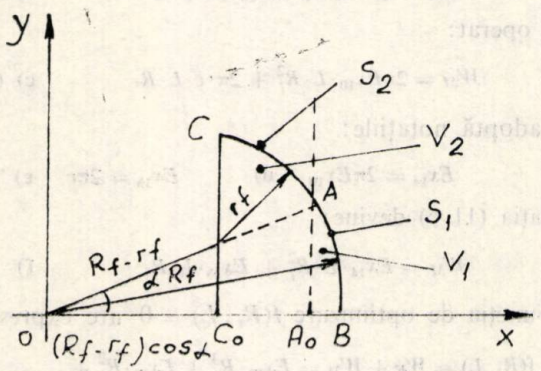
$$R_{fi} = R_f \quad \text{şi} \quad r_{fi} = r_f;$$

— în calcul se ține seamă de adaosul de coroziune (c).

I. Baza teoretică de calcul

1. *Stabilirea mărimilor geometrice*

Într-o primă etapă de calcul se determină, în funcție de elementele dimensionale, expresiile ariilor și volumelor fundurilor și mantalei, în conformitate cu ipotezele menționate și ținînd seama de notațiile din figura 1.



Volumul fundurilor

Volumul fundului torosferic se determină cu relația:

$$V_{1F} = V_1 + V_2 \qquad a)$$

Integrînd în limita curbei de secțiune reprezentată în figura 1 și operînd limitele, volumul V_1 se obține cu relația:

$$V_{1F} = \frac{\pi}{3} R_f^3 (2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha) + \qquad (1)$$

$$+ \pi \left[r_f \left(R_f^2 - 2R_f \cdot r_f + 2r_f^2 \right) \sin^2\alpha \cdot \cos\alpha + \frac{2}{3} r_f^3 \cdot \cos^2\alpha \right] +$$

$$+ \frac{\pi r_f^3}{2} (R_f - r_f) \cdot \left(\sin 2\alpha + \frac{\pi}{2} - 2\alpha \right) \sin\alpha \qquad b)$$

sau, încă: $V_{1F} = \frac{\pi}{3} K_f^3 \left(2 - 3Ex_2 + Ex_2^3\right) R_i^3 +$

$$+ \pi \left[K_f \cdot K_r \cdot R_i \left(K_f^2 \cdot R_i^2 - 2K_f^2 \cdot K_r \cdot R_i^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + 2K_f^2 \cdot K_r^2 \cdot R_i^2 \right) \cdot Ex_1^2 \cdot Ex_2 + \frac{2}{3} K_f^3 \cdot K_r^3 \cdot R_i^3 \cdot Ex_2^3 \right] +$$

$$+ \frac{\pi K_f^2 \cdot K_r^2}{2} (K_f \cdot R - K_f \cdot K_r \cdot R_i) \cdot \qquad (2)$$

$$\cdot \left(2Ex_1 \cdot Ex_2 + \frac{\pi}{2} - 2\alpha \right) R_i^2 \cdot Ex_1 \qquad a)$$

unde: $K_f = \frac{R_f}{R_i}$ b) $\qquad K_r = \frac{r_f}{R_f}$ c)

și deduse pe considerente trigonometrice:

$$\sin\alpha = \frac{1 - K_f \cdot K_r}{K_f(1 - K_r)} = Ex_1 \quad a); \qquad \alpha = \arcsin Ex_1 \quad b) \qquad (3)$$

$$\cos\alpha = \sqrt{1 - Ex_1^2} = Ex_2 \quad c); \qquad 2\alpha = \arcsin 2Ex_1 \cdot Ex_2 \quad d)$$

Ținînd seama de (1 b), (2) și (3), volumul celor două funduri ($V_F = 2V_{F1}$) se determină cu relația:

$$V_F = 2 \cdot V_{F1} = 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^2 \qquad a)$$

în care:

$$Ex_3 = \frac{\pi}{3} \cdot K_f^3 \cdot \left(2 - 3Ex_2 + Ex_2^3\right) \qquad b) \quad (4)$$

$$Ex_4 = \pi \left[Ex_1^2 \cdot Ex_2 \left(K_f^2 - 2K_f^2 \cdot K_r + 2K_f^2 \cdot K_r^2 \right) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot K_f \cdot K_r + \frac{2}{3} K_f^3 \cdot K_r^3 \cdot Ex_2^2 \right] \qquad c)$$

$$Ex_5 = \frac{\pi}{2} K_f^3 \cdot K_r^2 (1 - K_r) \left(2Ex_1 \cdot Ex_2 + \frac{\pi}{2} - 2\alpha \right) \cdot Ex_1 \quad d)$$

Aria fundurilor

Considerînd notațiile din figura 1 și integrînd în lungul celor două porțiuni ale curbei de secțiune aferente zonelor bombată și bercluită, suprafața ambelor funduri se determină cu relația:

$$A_F = 2A_{F1} = 2(S_1 + S_2) = 2\pi \cdot K_f^2 (1 - Ex_2) R_i^2 +$$

$$+ 2\pi \cdot K_f^2 \cdot K_r^2 \cdot Ex_2 \cdot R_i^2 + 2\pi \cdot K_f \cdot K_r \cdot R_i (K_f \cdot R_i -$$

$$- K_f \cdot K_r \cdot R_i) \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin Ex_1 \right) \cdot Ex_1 \qquad a)$$

Se adoptă pentru grupările de termeni notațiile:

$$Ex_6 = 2\pi \cdot K_f^2 (1 - Ex_2) \qquad b)$$

$$Ex_7 = 2\pi K_f^2 \cdot K_r^2 \cdot Ex_2 \qquad c) \quad (5)$$

$$Ex_8 = 2\pi K_f^2 \cdot K_r (1 - K_r) \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin Ex_1 \right) \cdot Ex_1 \qquad d)$$

Înlocuind (5 b, c, d) în (5 a), aceasta devine:

$$A_F = 2(Ex_6 + Ex_7 + Ex_8) \cdot R_i^2 \qquad e)$$

Volumul și aria zonei cilindrice

Volumul (V_M) și suprafața (A_M) aferente zonei cilindrice se determină cu relațiile:

$$V_M = \pi R_i^2 \cdot L \qquad a) \qquad A_M = 2\pi R_i \cdot L \qquad b)$$

Din condiția de volum rezultă relația evidentă:

$$V = V_M + V_F \qquad c) \qquad V_M = V - V_F \qquad d)$$

Ținînd seama de relațiile (4 a) și (6 a) se obține:

$$\pi \cdot R_i^2 \cdot L = V - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^3 \qquad e)$$

și, explicitat în L:

$$L = \frac{V - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^3}{\pi \cdot R_i^2} \qquad f) \quad (6)$$

Se notează: $Ex_9 = 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5)$, $\qquad g)$

astfel încît: $L = \frac{V - Ex_9 \cdot R_i^3}{\pi \cdot R_i^2} \qquad h)$

2. *Stabilirea mărimilor de calculul de rezistență*

Conform [1], grosimile se determină cu relațiile:
— pentru manta:

$$S_M = \frac{p \cdot R_i}{\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}6\,p} + c; \qquad \text{a)}$$

— pentru funduri:

$$S_F = \frac{p \cdot R_f \cdot M}{2\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}2\,p} + c, \qquad \text{b) (7)}$$

unde: $$M = \frac{1}{4}\left(3 + \sqrt{\frac{R_f}{r_f}}\right). \qquad \text{c)}$$

Ținînd seama de relația (2 c), M devine:

$$M = \frac{1}{4}\left(3 + \frac{1}{\sqrt{K_r}}\right) \qquad \text{d)}$$

Înlocuind M conform (7 d) și R_f conform (2 b), relația (7 b) capătă expresia:

$$S_F = \frac{p \cdot R_i \cdot K_f}{2\varphi\sigma_a - 0{,}2\,p} \cdot \frac{1}{4}\left(3 + \frac{1}{\sqrt{K_r}}\right) + c \qquad (8)$$

Se notează grupările de termeni:

$$\frac{p}{\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}6\,p} = Ex_{10} \qquad \text{a)}$$

$$\frac{p \cdot K_f}{2\varphi\sigma_a - 0{,}2\,p} \cdot \frac{1}{4}\left(3 + \frac{1}{\sqrt{K_r}}\right) = Ex_{11}. \qquad \text{b) (9)}$$

Rezultă: $$S_M = Ex_{10} \cdot R_i + c \qquad \text{c)}$$

$$S_F = Ex_{11} \cdot R_i + c \qquad \text{d)}$$

3. *Calculul expresiei funcției de optimizare* $f(R_i, L) = 0$

Considerînd reperul notat generalizat cu (j), se observă că greutatea (G_j) este proporțională cu volumul de metal (V_j); în consecință dimensiunile optime ale recipientului, respectiv toate dezvoltările de calcul se pot face în funcție de volumul de metal (V):

$$W_j = f(R_i, L)$$

Volumul de metal aferent fundurilor

Volumul de metal necesar pentru realizarea fundurilor se determină cu relația:

$$W_F = A_F \cdot S_F \qquad \text{a)}$$

Ținînd seamă de relațiile (5 e) și (9 d) se obține, după operații algebrice:

$$W_F = 2(Ex_6 + Ex_7 + Ex_8) \cdot R_i^2 \cdot (Ex_{11} \cdot R_i + c) \qquad \text{b)}$$

sau:

$$W_F = 2(Ex_6 + Ex_7 + Ex_8) \cdot Ex_{11} R_i^3 + 2(Ex_6 + Ex_7 + Ex_8)\, c \cdot R_i^2 \qquad \text{c) (10)}$$

Se adoptă notațiile:

$$Ex_{12} = 2(Ex_6 + Ex_7 + Ex_8) \cdot Ex_{11} \qquad \text{d)}$$

$$Ex_{13} = 2c\,(Ex_6 + Ex_7 + Ex_8) \qquad \text{e)}$$

Înlocuind (10 d, e) în (10 c) aceasta devine:

$$W_F = Ex_{12} \cdot R_i^3 + Ex_{13} \cdot R_i^2 \qquad \text{f)}$$

Volumul de metal aferent porțiunii cilindrice

Volumul de metal necesar pentru realizarea mantalei se calculează cu relația:

$$W_M = A_M \cdot S_M \qquad \text{a)}$$

ținînd seama de relațiile (6 b) și (9 c), se obține:

$$W_M = (2\pi R_i \cdot L) \cdot (Ex_{10} \cdot R_i + c) \qquad \text{b)}$$

sau operat:

$$W_M = 2\pi Ex_{10} \cdot L \cdot R_i^2 + 2\pi \cdot c \cdot L \cdot R_i \qquad \text{c) (11)}$$

Se adoptă notațiile:

$$Ex_{14} = 2\pi Ex_{10} \qquad \text{d)} \qquad Ex_{15} = 2\pi c \qquad \text{e)}$$

Relația (11 c) devine:

$$W_M = Ex_{14} \cdot L \cdot R_i^2 + Ex_{15} \cdot L \cdot R_i \qquad \text{f)}$$

Funcția de optimizare $f(R_i, L) = 0$ are expresia:

$$f(R_i, L) = W_F + W_M = Ex_{12} \cdot R_i^3 + Ex_{13} \cdot R_i^2 + Ex_{14} \cdot L \cdot R_i^2 + Ex_{15} \cdot L \cdot R_i = 0 \qquad (12)$$

4. *Calculul funcției de legătură* $\varphi(R_i, L) = 0$

Funcția de legătură se stabilește considerînd volumul total V conform dezvoltărilor:

$$\varphi(R_i, L) = V_M + V_F - V = 0 \qquad \text{a) (13)}$$

V_M este volumul zonei cilindrice; se determină cu relația (6 a);
V_F — volumul zonei bombate a fundurilor; se determină cu relația (4 a).

Ținînd seama de relațiile (6 a) și (4 a), expresia funcției de legătură $\varphi(R_i, L)$, devine:

$$\varphi(R_i, L) = 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5)\, R_i^3 + \pi R_i^2 \cdot L = 0 \qquad \text{b)}$$

5. *Calculul funcției Lagrange* $\varnothing(R_i, L, \lambda) = 0$

Funcția Lagrange are expresia:

$$\varnothing(R_i, L, \lambda) = f(R_i, L) - \lambda[\varphi(R_i, L) - V] \qquad \text{a) (14)}$$

Introducînd relațiile (12) și (13 b) în relația (14 a) se obține:

$$\varnothing(R_i, L, \lambda) = Ex_{12} \cdot R_i^3 + Ex_{13} \cdot R_i^2 + Ex_{14} \cdot L \cdot R_i^2 + Ex_{15} \cdot L \cdot R_i - \lambda\left[\pi \cdot R_i^2 \cdot L + 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5)\, R_i^3 - V\right] \qquad \text{b)}$$

6. *Sistemul de ecuații cu derivate parțiale*

Sistemul de ecuații cu derivate parțiale se determină în modul următor:

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial R_i} = 3Ex_{12} \cdot R_i^2 + 2Ex_{13} \cdot R_i + 2Ex_{14} \cdot L \cdot R_i + Ex_{15} \cdot L - 2\lambda\pi \cdot L \cdot R_i - 6\lambda(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^2 = 0 \qquad \text{a)}$$

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial L} = Ex_{14} \cdot R_i^2 + Ex_{15} \cdot R_i - \lambda\pi R_i^2 = 0 \qquad \text{b)} \qquad (15)$$

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial \lambda} = -\pi R_i^2 \cdot L - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^3 + V = 0 \quad c)$$

Din (15 c) rezultă:

$$\pi R_i^2 \cdot L + 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) R_i^3 - V = 0 \quad a)$$

care, explicitat în L, devine:

$$L = \frac{V - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) R_i^3}{\pi \cdot R_i^2} \quad b) \ (16)$$

Din (15 b) rezultă:

$$Ex_{14} \cdot R_i^2 + Ex_{15} \cdot R_i - \lambda \pi R_i^2 = 0, \quad a)$$

care explicitat devine:

$$\lambda = \frac{Ex_{14} \cdot R_i^2 + Ex_{15} \cdot R_i}{\pi R_i^2} = \frac{Ex_{14} \cdot R_i + Ex_{15}}{\pi R_i}. \quad b)$$

Introducînd (16 b) și (17 b) în (15 a), se obține:

$$3Ex_{12} \cdot R_i^2 + 2Ex_{13} \cdot R_i + 2Ex_{14} \cdot$$

$$\cdot \frac{\left[V - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^3\right]}{\pi \cdot R_i^2} \cdot R_i + Ex_{15} \cdot \quad (17)$$

$$\cdot \frac{\left[V - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \cdot R_i^3\right]}{\pi \cdot R_i^2} - 2\pi R_i \cdot$$

$$\cdot \frac{Ex_{14} \cdot R_i + Ex_{15}}{\pi \cdot R_i} \cdot \frac{\left[V - 2(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) R_i^3\right]}{\pi \cdot R_i^2} -$$

$$- 6 \frac{Ex_{14} \cdot R_i + Ex_{15}}{\pi R_i} \cdot (Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) R_i^2 = 0 \quad c)$$

$$[3\pi Ex_{12} - 6Ex_{14}(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5)] \cdot R_i^4 +$$

$$+ [2\pi Ex_{13} - 4Ex_{15}(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5)] R_i^3 -$$

$$- Ex_{15} \cdot V = 0 \quad a)$$

Se adoptă notațiile:

$$Ex_{16} = 3\pi Ex_{12} - 6Ex_{14}(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \quad b) \ (18)$$

$$Ex_{17} = 2\pi Ex_{13} - 4Ex_{15}(Ex_3 + Ex_4 + Ex_5) \quad c)$$

$$Ex_{18} = Ex_{15} \cdot V \quad d)$$

Ecuația: de optimizare capătă expresia finală:

$$Ex_{16} \cdot R_i^4 + Ex_{17} \cdot R_i^3 - Ex_{18} = 0 \quad (19)$$

II. Aplicație numerică

Să se determine dimensiunile optim economice pentru un recipient cilindric pentru stocat butan, pentru care se cunosc:

— volumul: $V = 50$ m^3

— presiunea de calcul: $p = 8$ bar $= 0{,}8$ MPa

— rezistența admisibilă de calcul pentru materialul vasului: $\sigma_a = 216{,}6$ MPa

— coeficientul de calitate a îmbinării sudate: $\varphi = 0{,}9$

— adaosul de coroziune: $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m

— raza de bombare a fundului: $R_{if} = R_f = 1{,}8\ R_i$

— $r_f = r_{if} = 0{,}1\ R_f$

Se determină valorile rapoartelor K_f, K_r și ale expresiilor $Ex_1 - Ex_{18}$ conform relațiilor din baza de calcul, obținîndu-se valorile:

$K_f = 1{,}8$; $K_r = 0{,}19$; $Ex_1 = 0{,}451$; $Ex_2 = 0{,}892$; $Ex_3 = 0{,}206$; $Ex_4 = 0{,}512$; $Ex_5 = 0{,}061$; $Ex_6 = 2{,}198$; $Ex_7 = 0{,}655$; $Ex_8 = 0{,}897$; $Ex_9 = 1{,}558$; $Ex_{10} = 0{,}00411$; $Ex_{11} = 0{,}00489$; $Ex_{12} = 0{,}0366$; $Ex_{13} = 0{,}015$; $Ex_{14} = 0{,}0258$; $Ex_{15} = 0{,}0125$; $Ex_{16} = 0{,}224$; $Ex_{17} = 0{,}055$; $Ex_{18} = 0{,}625$.

Ecuația (19) ca coeficienți numerici are expresia:

$$0{,}224\ R_i^4 + 0{,}055\ R_i^3 - 0{,}625 = 0 \quad (20)$$

care, rezolvată prin metode numerice, duce la:

$$R_i = 1{,}2354 \text{ m și } L = 9{,}815 \text{ m}$$

III. Concluzii asupra recipientelor cu funduri torosferice, comparativ cu recipientele cu funduri elipsoidale

1. Se observă că recipientele cilindrice de presiune cu funduri torosferice au lungimi cilindrice (L_M) mai mari și diametre ($D_i = 2\ R_i$) mai mici cu 5—15% decît cele cu funduri elipsoidale. Acest lucru se explică prin faptul că datorită parametrilor dimensionali de calcul, grosimea fundurilor torosferice este mai mare, fapt ce conduce la diametre mai mici.

2. Ținînd seamă de dezvoltările de calcul, se apreciază că, în cazul recipientelor cu funduri torosferice dezvoltările de calcul sînt mai complexe decît în cazul recipientelor cu funduri elipsoidale.

3. Aplicarea calculelor de optimizare dimensională în cazul recipientelor cu funduri torosferice este mai utilă ținînd cont de faptul că acest tip de funduri se utilizează pentru recipiente prevăzute cu funduri de tip unicat, ale căror dimensiuni depind de SDV-urile existente în uzina constructoare. Acest tip de funduri nestandardizate se aplică pentru recipiente de dimensiuni mari și foarte mari, existînd posibilitatea de variații foarte mari ale elementelor dimensionale ale fundurilor (R_f, r_f).

De aici rezultă, evident, că aplicarea calculelor de optimizare, a dimensiunilor în cazul recipientelor cilindrice cu funduri torosferice este cu mult mai eficientă din punct de vedere economic.

Bibliografie

1. *** ASME A.P.I. Cod. Sectione VIII, Divizione, 1981.

Intrat în redacție: 4.XII.1986

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Industria petrochimică în Arabia Saudită

Guvernul Arabiei Saudite preconizează trecerea industriei petrochimice într-un stadiu nou de dezvoltare, avîndu-se în vedere orizontul anului 2000. Unul din principalele obiective ale planului cincinal 1986—1990 este menținerea unei rate ridicate a dezvoltării și diversificării sectorului industrial pe baza resurselor proprii de hidrocarburi și creșterea valorii de întrebuințare a produselor obținute, concomitent cu formarea forței de muncă de proveniență indigenă.

Pentru atingerea obiectivelor propuse, planul cincinal prevede:
— studierea și dezvoltarea celei de-a doua generații de produse petrochimice, începînd cu producția de MTBE care se află în stadiu de realizare pe platforma de la Al Jubail;
— consolidarea și optimizarea industriei existente;
— promovarea dezvoltării industriale aval de petrochimie;
— crearea condițiilor pentru prelucrarea, în continuare, a produselor petrochimice;
— impuls suplimentar dat exportului.

Industria chimică se constituie ca ramură chemată să contribuie la formarea venitului național (care trebuie să crească pînă în anul 1990 cu un ritm mediu anual de 4%), să contribuie la reducerea dependenței economiei țării față de exportul de petrol și să se înscrie cu 43% la formarea venitului național. Exprimat în miliarde riyali raportul dintre activitatea industrială corespunzătoare valorificării țițeiului și a celei în afara țițeiului, se obțin următoarele date:

1979 140 : 240
1980 155 : 360
1981 170 : 345
1982 210 : 200
1983 215 : 165
1984 215 : 150

În ultimul an al celui de-al treilea plan cincinal (1984—1985), produsul național brut a fost de 285 738 mil. riyali, iar în 1989—1990 va ajunge la 345 898 mil. riyali (în anul 1986, 3,689 riyali = 1 dolar S.U.A.).

În intenția Comisiei regale de planificare (un fel de Tennessee Valey Authority arabă, constituită în anul 1975, în vederea planificării dezvoltării industriei petrochimice) este și promovarea unei rețele naționale de prelucrare a maselor plastice pentru a majora consumul intern și a permite creșterea valorii adăugate la resursele petroliere de care dispune țara. În acest scop, va fi realizată o rețea națională de întreprinderi de medii și mici dimensiuni de prelucrare a materialelor plastice; în următorii 3 ani, numai la Al Jubail vor fi puse în funcțiune 13 fabrici de prelucrare a polimerilor, altele fiind prevăzute a se construi ulterior. La periferia orașului Riyadh, în zona industrială a capitalei care se întinde pe 11 mil. m², se găsesc situate 221 instalații industriale din care, 129 au profil de prelucrare a polimerilor, ca: PVC, polietilene, polistiren ABS, PMMA, policarbonați etc., care se transformă în articole pentru uz casnic, pentru electrotehnică, în tubulatură, mobilă, ambalaje, folii pentru uz agricol. Sînt prevăzute și alte zone industriale în care urmează a se dezvolta industria de prelucrare a materialelor plastice, ca orașele Gedda, Dammam, Quasim etc.

Guvernul de la Riyadh încearcă să atragă capital privat saudit (28 mii mrd., dolari arabi se găsesc depozitați în bănci străine), creînd pentru aceasta facilități pentru realizarea infrastructurii industriale, pentru obținerea de terenuri de construcție, scutiri fiscale pe 10 ani, căi de comunicație și transport, acces la porturile țării, credite bancare (50:50% față de capitalul investit) etc.

Piața potențială pentru produsele prelucrate polimerice în zona Golfului cuprinde o populație de 90 mil. consumatori, aceștia fiind caracterizați prin putere mare de cumpărare (în medie, 9 200 dolari S.U.A./persoană și an, sau 34 210 riyali). Dorința de a crea o structură puternică industrială compusă din întreprinderi mici și mijlocii pentru prelucrarea unor produse petrochimice nu are în vedere numai reducerea dependenței economiei țării de exportul resurselor petroliere, dar este și o tentativă de a potența consumul intern și a diversifica nomenclatorul de fabricație ce ar putea interesa astfel, exportul în țările occidentale. Amplificarea acestui export de produse petrochimice prelucrate în țările occidentale necesită un acord cu țările membre C.E.E. pentru a lărgi cadrul legal al accesului pe piața acestora a produselor saudite; regimul actual al contingentărilor nu este favorabil extinderii volumului de mărfuri exportate între cele două zone. Extinderea comerțului vizează reducerea deficitului comercial dintre Arabia Saudită și țările din C.E.E., deficit care este în prezent de 2 mrd. dolari.

Valoarea producției de materiale plastice din Arabia Saudită reprezintă 6% din totalul mondial, din care cota firmei Sabic este de 3,8% din producția mondială, care ajunge la 17 mil. t/an (tabelele 1 și 2).

Tabelul 1

CAPACITATEA DE PRODUCȚIE DE MATERIALE PLASTICE A ARABIEI SAUDITE ÎN ANUL 1986

Tipul polimerului	t	Obs.
PEJD și liniară	605 000	
PEÎD	91 000	
PVC	200 000	
Polistiren	100 000	în anul 1988
Polipropilenă	200 000	în proiect
Poliesteri, polioli	...	în proiect
Melamină	200 000	
Total	1 396 000	

Printre proiectele petrochimice recent anunțate, se enumeră deja instalații ce fac parte din cel „de-al doilea val" de dezvoltare a petrochimiei saudite, ca: MTBE de 500 mii t capacitate pe an, o instalație de butene de 80 mii t/an, 100 mii t polistiren anual. Se cunoaște existența unui studiu de fezabilitate pentru amplasarea unei instalații de 250 mii t/an propilenă și 200 mii t/an polipropilenă ce vor fi amplasate, ca probabilitate, la Al Jubail (tabelele 3 și 4). Cu acest

Tabelul 2

CONSUMUL DE MATERIALE PLASTICE AL ARABIEI SAUDITE ÎN ANUL 1986 ȘI PREVIZIUNI PENTRU ANUL 1996, t

Tipul polimerului	1986	1996
PVC	100 000	160 000
Polietilene	63 000	100 000
Polistiren	15 000	24 000
Polipropilenă	5 000	8 000
Alți polimeri	17 000	27 200
Total	200 000	320 000

prilej, firma Sabic își completează profilul de producție producînd cei 5 polimeri de bază și anume: PEJD, PEÎD +

polietilenă liniară, PVC, PS,PP, devenind astfel, unul din principalii producători internaţionali de materiale polimerice cu o capacitate de peste 1 mil. t produse anual.

Tabelul 3

CAPACITATEA DE FABRICAŢIE A UNOR PRODUSE PETROCHIMICE DE BAZĂ ÎN ARABIA SAUDITĂ ÎN ANUL 1986

Produsul	Capacitate, t	Produsul	Capacitate, t
Stiren	295 000	Uree	830 000
Metanol	1 166 000	Etilenă	1 611 000
Dicloretan	454 000	Etanol	281 000
Sodă	377 000	Etrilenglicool	520 000
Butenă-1	88 000	Clorură de vinil	330 000
MTBE	500 000	Butadienă	135 000
Propilenă	250 000	Total	7 321 000

Guvernul saudit a ţinut să precizeze că acest program de dezvoltare a producţiei de materiale plastice nu-şi propune să inducă perturbări pe piaţa mondială ci să valorifice superior resursele proprii de hidrocarburi care au costuri de extracţie scăzute şi care compensează, astfel, costul ridicat al manoperei, cost mult superior celui din ţările occidentale, explicat prin recurgerea la personal străin, de exploatare a instalaţiilor petrochimice saudite.

Tabelul 4

CONSUMUL DE PRODUSE PETROCHIMICE PRINCIPALE AL ŢĂRILOR DIN ORIENTUL MIJLOCIU COMPARATIV CU CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A FIRMEI SABIC, t

Produsul	Consumul ţărilor din Orientul Mijlociu	Capacitatea de producţie a firmei Sabic
Etilenă	1 832 000	1 611 000
PEJD	301 000	605 000
PEÎD	135 000	91 000
Glicool etilic	36 000	520 000
Dicloretan	158 000	454 000
Clorură de vinil	94 000	330 000
PVC	305 000	200 000
Etilbenzen	200 000	200 000
Stiren	2 000	295 000
Polistiren	81 000	100 000
Etanol	48 000	281 000
Total	3 192 000	4 687 000

Expansiunea, în continuare, a petrochimiei din Arabia Saudită trebuie să contribuie la acoperirea costului imens al infrastructurii de fabricaţie creată în plin deşert, departe de pieţele Occidentului şi Japoniei. Se urmăreşte, în egală măsură, reducerea importului prin creşterea gradului de integrare tehnologică a platformelor industriale. În tabelul 5, este prezentată evoluţia importurilor în perioada 1985—1986 a Arabiei Saudite. În perspectivă, se include şi dezvoltarea producţiei de tehnopolimeri, avîndu-se în vedere locul acestora în întreaga economie naţională: obţinerea tehnologiilor de vîrf în domeniu este etapa critică a asimilării acestei grupe de produse.

Rezervele existente de hidrocarburi fosile, obiectivele propuse şi analiza detaliată a căilor de atingere a obiectivelor constituie premize ca planurile de dezvoltare a producţiei industriale saudite să fie realizabile (tabelul 6).

Tabelul 5

EVOLUŢIA IMPORTULUI ARABIEI SAUDITE DIN PRINCIPALELE ŢĂRI, ÎN PERIOADA IANUARIE—IUNIE 1985—1986, MRD. RIYALI

Ţara	Volumul importului		Modificare ± %
	1985	1986	
Japonia	8 288	5 583	—32,5
S.U.A.	6 970	5 421	—22,2
R.F.Germania	3 722	5 921	—21,5
Italia	3 971	2 798	—29,5
Anglia	2 700	2 202	—18,4
Franţa	2 162	1 924	—11,0
Total	43 622	34 323	—21,3

Nota: 1 dolar S.U.A. în anul 1985. echivala cu 3,622 riyali;
în anul 1986 cursul de schimb a devenit 3,689 riyali.

Tabelul 6

PRODUCŢIA DE PETROL A ARABIEI SAUDITE ŞI MONDIALĂ ÎN PERIOADA 1975—1984, MIL. BBL/ZI

Ţara, zona	1975 %		1980 %		1984 %	
Arabia Saudită	7,1	13,3	9,9	16,6	4,3	7,5
Ţări OPEC (exclusiv Arabia Saudită)	20,1	37,6	10,0	28,4	13,5	23,4
Alte ţări	26,2	49,1	32,8	55,0	40,0	69,2
Total mondial	53,4	100,0	59,7	100,0	58,8	100,0

Premizele care dau certitudine realizării planurilor de dezvoltare industrială sînt următoarele:

— infrastructura de fabricaţie se consideră a fi situată la ultimul nivel al tehnicii mondiale reprezentative în domeniu, principalii furnizori de echipamente industriale fiind firme cunoscute de specialitate, din S.U.A., Japonia, şi R. F. Germania. Forţa de muncă străină este provenită, îndeosebi din ţări precum Coreea de Sud, ţările din sud-estul Asiei, Pakistan şi ţări arabe;

— patru porturi principale ale ţării (Jeddah, Dammam, Jubail şi Yanbu), asigură vehicularea a 50 mil. t mărfuri anual;

— Universitatea din Riyadh asigură cadrele cu calificare superioară, avînd 103 departamente şi 1 600 laboratoare: este frecventată de 30 mii studenţi cărora le corespunde un număr de 2 400 profesori. Dotarea Universităţii este la nivelul instituţiilor asemănătoare din Occident;

— cadrele de conducere din instituţiile guvernamentale şi de stat sînt temeinic instruite pe plan tehnic şi managerial, cele mai multe din aceste cadre fiind absolvenţi ai universităţilor din Occident ca: Haward Business School, Columbia University, Massachussets Institute of Technology, ori instituţii asemănătoare de la Oxford, Cambridge şi Paris;

— producţia de petrol formează pilonul dezvoltării economice a Arabiei Saudite; de la aproximativ 10 mil. bbl/zi extraşi în anul 1980, producţia s-a redus (tabelul 6) ajungînd la 4,3 mil. bbl/zi în anul 1984. Rezervele de ţiţei sînt de 22 mrd. t, reprezentînd 21% din rezervele întregii lumi. Capacitatea totală de rafinare a ţării este de 45,2 mil. t/an;

— dintre utilitățile tehnologice necesare dezvoltării industriei petrochimice, apa se asigură prin desalinarea apei de mare (6% din totalul consumului național de apă care este de 1 370 000 m^3/zi la care se adaugă alți 3 mil. m^3 folosită la obținerea energiei electrice);
— venitul național (8 500 dolari S.U.A. / locuitor) formează o bază serioasă pentru creșterea consumului intern de produse petrochimice;
— dezvoltarea și a altor industrii complementare celei petrochimice (ca industria siderurgică) contribuie, ca factor național, la asigurarea unei părți din materialele necesare procesului dezvoltării;
— amplasarea geografică a Arabiei Saudite favorizează formarea unei piețe potențiale al cărei contur este prezentat în datele din tabelul 7.

Tabelul 7

PIAȚA POTENȚIALĂ PENTRU PRODUSELE PETROCHIMICE ALE ARABIEI SAUDITE, ANUL 1985

Țara	Suprafață, mii km^2	Populație, mil.	Produsul național brut, mrd. dolari	Venit pe locuitor, dolari/ /locuitor
Arabia Saudită	2 240	11,657	95	8 431
Bahrain	0,678	0,429	5,6	13 575
Emiratele Arabe Unite	83,6	1,168	28	23 608
Iran	1650	43	90	2 140
Irak	438	16	38	2 237
Kuwait	17,8	1,7	21	14 033
Oman	300	1,3	9,7	7 969
Qatar	11,4	0,274	6,5	23 876
Yemenul de Nord	2 000	9,3	4	501
Yemenul de Sud	337	2,381	0,816	342

Una din marile firme care activează în domeniul industriei petrochimice saudite este firma Sabic (Saudi Basic Industries Corporation) creată în anul 1976 avînd ca principală sarcină dezvoltarea industrială bazată pe hidrocarburi și resurse minerale proprii Arabiei Saudite. Capitalul firmei este de 10 mrd. riyali, aparținînd cetățenilor saudiți și celor din zona Golfului; investițiile firmei reprezintă, pînă în prezent, 38 mrd.riyali. Grupul Sabic este constituit din 15 societăți industriale, din care 12 de producție și 3 în fază de dezvoltare (pentru marketing, service etc.)

Principalele platforme industriale petrochimice ale Arabiei Saudite sînt următoarele:

— platforma Yanbu: situată pe coasta Mării Roșii. Construcțiile industriale petrochimice au debutat aici în anul 1975, la 40 ani după descoperirea țițeiului în Arabia Saudită. Autoritățile statale au asigurat construirea a 200 km de străzi și șosele și a unui centru de desalinare a apei de mare cu capacitatea de 95 mil. m^3/zi și alte 400 mii mc^3/zi apă pentru răcire la centrala electrică cu capacitatea de 500 mil. kW. Portul industrial, construit pe malul Mării Roșii, are 15 km dane, și este capabil să primească la încărcare-descărcare, vase cu capacitatea de 50 mii t și să vehiculeze 400 mii t produse petroliere anual. Localitatea Yanbu este racordată la zonele petroliere ale țării printr-o conductă lungă de 745 mile, care poate transporta 11 mil. bbl/an de petrol. Zona rezidențială a orașului este capabilă să găzduiască 190 mii locuitori; zona industrială se întinde pe o suprafață de 880 ha și cuprinde 8 mari platforme industriale specifice industriei grele, 19 industriei ușoare.

Instalațiile din zona rezervată petrochimiei și aparținînd firmei Yanbu Petrochemical Co. (o colaborare între firma Sabic și Mobil), produc 455 mii t/an etilenă, 220 mii t/an etilenglicol, 205 mii t/an PEJD și 91 mii t/an PEÎD;

— platforma de la Al Jubail: este situată în zona Golfului în vecinătatea Qatarului și Bahrainului. După anul 1977, la inițiativa organelor statale (Royal Commission) s-a creat infrastructura corespunzătoare industrializării zonei prin punerea în funcțiune a unei instalații de desalinare a apei de mare cu capacitatea de 900 mii m^3/zi și o centrală electrică cu capacitatea de 920 MW. Sistemul de aprovizionare cu apă de răcire a platformei industriale are o capacitate egală cu 2/3 din debitul cumulat al fluviilor Tigru și Eufrat. Sistemul de telecomunicații din zonă (ca și al întregii țări, dealtfel) se bazează pe utilizarea cablurilor din fibre optice și coordonarea sistemului prin satelit.
În zona Al Jubail, s-a creat un sistem de 300 km de străzi și șosele, un port maritim ce poate primi petroliere cu capacitatea de 500 mii t și s-a realizat un oleduct cu lungimea de 1 200 km care leagă Al Jubail de Yanbu.
Zona industrială cuprinde 20 platforme pentru industria grea (din care 11 sînt în funcțiune) și 60 pentru amplasarea unităților specifice industriei ușoare. Populația noului oraș înumără 15 mii locuitori, dar orașul poate găzdui 100 mii persoane, urmînd ca în viitor să ajungă la 1 mil. de locuitori. Investițiile efectuate în zona Al Jubail de către Royal Commission s-au ridicat la 30 mrd. riyali (circa 8 mrd. dolari). În prezent, în această zonă, se realizează construcția instalației de obținere a MTBE cu o capacitate de 500 mii t/an, aparținînd unei firme cu capital mixt, provenit de la firmele Sabic, Neste Oy (Finlanda) și Enichem (Italia). Altă firmă — Arabian Petrochemical Co — produce 500 mii t/an etilenă; anul viitor firma Petrokemya va pune în funcțiune o altă capacitate de 100 mii t/an polistiren și 50 mii t/an butenă-1. În anul 1986, au intrat în funcțiune instalațiile firmei National Plastics Co. care produc 300 mii t/an clorură de vinil monomer și 200 mii t/an PVC;
— platforma de la Riyadh: zona industrială a capitalei țării are o arie de 11 mii m^2 pe care sînt, sau se amenajează, 221 instalații de medie și mică dimensiune, din care 40 se găsesc în stadiu de construcție. Din numărul total de instalații prevăzute a se realiza, 129 au în profil prelucrarea materialelor plastice. Astfel, firma Plasco se ocupă cu extruderea, injecția, suflarea și termoformarea polimerilor, fiind dotată cu mașini tip Battenfeld a căror procurare a costat 18 mil. dolari, polimerii principali prelucrați fiind PVC și polietilenele: se pot prelucra și PMMA, policarbonații și polistirenul. Principalele produse obținute sînt de tipul cupolelor și geamurilor pentru construcțiile civile (fabricate prin termoformare), al căror diametru poate ajunge la 3 m, țevi extruse din PVC (4 700 t/an), articole din PMMA (1 000 t/an), și din ABS (500 t/an).

Materie Plastiche ed Elastomeri, febr. 1987, p. 52.

G.M.

Evoluția producției și consumului de polimeri termoplastici în Italia

Din anul 1983, consumul de rășini termoplastice din Italia a început să crească lent, trecînd de la 520 mii t la 560 mii t în anul 1985 și 568 mii t în anul 1986. Pentru anul 1987, se preconizează o creștere cu 2,5% a producției față de anul trecut; de remarcat că în anul 1979 consumul a fost de 600 mii t. Cifrele menționate nu includ componenții pentru fabricarea poliuretanului și nici poliuretanul ca atare a cărui cerere a crescut cu un ritm mediu anual de 3%.
Consumul de poliuretan al Italiei a fost de 192 mii t în anul 1986, față de 186 mii t în anul 1985.
Revenirea în atenție a consumului și producției rășinilor termorigide nu este urmarea evoluției post-criză economică, ci urmarea interesului ce-l prezintă acest tip de materiale pentru obținerea produselor compozite cu utilizări în industria electrică, automobilistică și aerospațială.
Dintre tipurile de rășini solicitate de tehnicile de avangardă, se remarcă rășinile poliesterice al căror consum a crescut cu 2% anual, fenolice (ritm de creștere de 1,2% anual), epoxidice (1,0% anual) și poliuretanice (cu creștere de 2,7% anual). Creșterea consumului de rășini poliesterice se datorează, în special, utilizării largi în construcția navală, laminate ondu-

late pentru construcţii şi confecţia de conteinere pentru deşeuri menajere urbane.
Răşinile fenolice au fost ,,redescoperite", datorită rezistenţelor lor la combustie fiind utilizate ca laminate expandate în construcţia vagoanelor de cale ferată, de metrou, la lucrări edilitare etc.
Răşinile epoxidice formează matricea materialelor compozite, fiind previzibil un bun viitor pentru producţia lor. În electronică, utilizarea acestui tip de material s-a plafonat.
Răşinile pe bază de uree au crescut, ca volum al consumului, cu 2,2% în anul 1986 faţă de anii anteriori, 20% din producţie fiind exportată, principalul consumator rămînînd industria automobilistică, unde consumul acestui tip de materiale creşte cu un ritm de 11% anual.
Răşinile alchidice se găsesc într-o poziţie statică, consumul lor depinzînd esenţial de cel de lacuri şi vopsele, de evoluţia sectorului de construcţii de locuinţe şi de reglementările ecologice privitoare la reducerea ponderii lacurilor şi vopselelor pe bază de apă în totalul produselor asemănătoare (tabelul 1).

Tabelul 1

CONSUMUL DE RĂŞINI TERMOPLASTICE AL ITALIEI ÎN PERIOADA 1985—1986, t

Tipul polimerului	Consum intern în anul		Evoluţie, ± %
	1985	1986	
Adezivi pe bază de uree	230 000	235 000	+2,2
Răşini pentru presare	33 000	33 000	0,0
Răşini fenolice	81 000	82 000	+1,2
Răşini poliesterice	103 000	105 000	+1,9
Răşini epoxidice	22 000	22 200	+1,0
Răşini alchidice	91 000	91 000	0,0
Intermediari pentru poliuretani	186 000	182 000	—3,2
Total	746 000	760 200	—1,9

Exportul Italiei de răşini termorigide, repartizat pe arii geografice este următorul, în % din total:

Ţările membre în C.E.E.	59,6
Extremul Orient	2,1
America	3,9
Africa	2,3
Orientul Mijlociu	7,0
Europa de Răsărit	2,5
Restul ţărilor	22,5

Consumul de răşini termorigide al Europei în anul 1986 a fost următorul, în mii tone:

Răşini fenolice	630
Răşini epoxidice	140
Răşini poliesterice	330
Răşini poliuretanice	1150
Alte răşini	160
Total	2 410

Materie Plastiche ed Elastomeri, ian. 1987, p. 4.

G.M.

Măsuri propuse în S.U.A., statul Iowa, pentru reducerea poluării apelor freatice

În statul Iowa, se preconizează reducerea consumului de îngrăşăminte azotoase cu scopul limitării şi apoi al reducerii gradului de poluare cu nitraţi a apelor freatice. Propunerea, cunoscută sub denumirea de House Study Bill (HSB) nr. 118, se găseşte în studiu în Camera Comitetelor Agricole reprezentative ale statului Iowa. Ea face parte dintr-un plan mai amplu ce preconizează slăbirea poziţiei pesticidelor şi a îngrăşămintelor chimice utilizate în agricultură şi, în acelaşi timp, întărirea poziţiei utilizării îngrăşămintelor organice.

Programul HSB propune noi taxe pentru utilizarea îngrăşămintelor chimice azotoase de către fermieri, fondul astfel constituit va fi folosit la decontaminarea apelor freatice poluate cu NO_3^-; aceleaşi tipuri de taxe se preconizează a fi introduse şi pentru utilizarea substanţelor pesticide. Taxele pentru protecţia apelor freatice se aplică şi producătorilor de îngrăşăminte chimice azotoase: aceştia vor plăti 50 cenţi/t de substanţă fertilizantă vîndută.
În acelaşi program (HSB) se prevede conceperea unui management al utilizării îngrăşămintelor chimice care să încurajeze dezvoltarea şi aplicarea practicilor agricole moderne, mai puţin periculoase pentru mediul înconjurător şi pentru sănătatea oamenilor.
Biroul de supraveghere geologică din Iowa, studiind gradul de contaminare a apei freatice cu NO_3^- a descoperit că 25% din sondările efectuate au indicat un nivel al nitraţilor în sol mai ridicat decît prevăd standardele federale ce se referă la calitatea apei potabile: standardele federale prevăd 10 mg N/l şi 45 mg NO_3^-/l în apa freatică şi potabilă.
Fertilizer International, nr. 248, 9 apr. 1987, p. 3.

G.M.

Benzi transportoare tubulare

Firmele Continental Gummi Werke AG — Hanover şi PHB Weserhutte AG — Cologna au dezvoltat şi comercializat conveiorul tubular, a cărui licenţă o oferă spre comercializare. Benzile transportoare obţinute conform procedeului propriu celor două firme vor fi produse de Continental, odată cu lucrările de proiectare proprii fiecărei utilizări, firma oferind, în acelaşi timp, şi construcţia metalică aferentă realizării conveiorului; firma PHB este responsabilă pentru producerea unităţilor de antrenare şi ghidare a benzii transportoare.
Noul sistem constă în imprimarea unei forme aparte a benzii, astfel ca aceasta să formeze un tub; funcţionalitatea şi fiabilitatea acestui sistem au fost testate de firma Continental împreună cu Universitatea din Hanovra.
Cercetările din domeniu s-au concentrat îndeosebi asupra benzii şi rolelor de ghidare şi susţinere. Au fost studiate diferite tipuri de materiale pentru confecţionarea benzii, concomitent cu cercetarea caracteristicilor sistemului tutbular de transport în raport cu natura materialului transportat, variindu-se viteza de deplasare a benzii şi gradul de încărcare cu material.
Avantajele ce le prezintă utilizarea conveiorului tubular sînt: protecţia materialului transportat faţă de intemperii, protecţia mediului înconjurător faţă de acţiunea materialului transportat, posibilitatea racordării conveiorului tubular la amplasamente liniare, în curbă, verticale şi orizontale. Comparativ cu sistemul convenţional de transport cu benzi plate, conveiorul tubular nu necesită cheltuieli pentru acoperirea benzii şi nici puncte de transfer al materialului de la trecerea de pe o bandă pe alta la schimbarea planului de transport. Extremităţile benzii transportoare, în cazul noului sistem, sînt echipate cu cabluri de oţel care au un rol multiplu: ajută la menţinerea formei tubulare şi, în acelaşi timp, servesc ca elemente de deplasare a benzii, la creşterea rezistenţei mecanice a conveiorului, la stabilitatea dinamică şi la consolidarea curbelor.
Rolele de susţinere şi ghidare nu au un amplasament rigid pe şasiul instalaţiei; distribuirea lor în jurul benzii transportoare se face în aşa fel încît să se evite apariţia de tensiuni mecanice neuniforme de o parte şi alta a benzii.
Conveiorul tubular este indicat, îndeosebi, la transportul materialelor sensibile la intemperii şi care generează praf, ca: îngrăşăminte chimice în vrac, produse chimice de bază, produse alimentare, cereale, ciment, calc, cărbune, nisip, argilă, cenuşă etc.
Într-un viitor apropiat, prin utilizarea industrială a unui asemenea sistem se va transporta cretă, în vrac la o distanţă de 370 m cu un debit orar de 90 t; în configuraţia sistemului de transport intervenind şi aranjamente orizontale şi verticale.
Fertilizer International, nr. 248, 4 mai, 1987, p. 24.

G.M.

• tehnico-ştiinţifice

Instalaţie modernă de obţinere a stirenului

O instalaţie nouă, modernă, de fabricare a stirenului consumă numai circa 50% din totalul utilităţilor tehnologice dintr-o instalaţie veche; subprodusele de proces reprezintă 1/3 din cantitatea celor specifice aceleiaşi instalaţii vechi. Noua instalaţie, se bazează pe conceptul comun al firmelor U.O.P. şi Alied-Signal Engineering Materials Research Center din S.U.A. de modernizare a tehnologiei de fabricaţie a stirenului incluzînd în acest concept şi un tip nou de catalizator. Tradus în practica industrială, conceptul de modificare a instalaţiei de stiren a fost testat de către Centrul de Cercetare al firmei Alied-Signal şi demonstrat de către firma Mitsubishi Petrochemical Co (MPC) în fază de laborator şi în instalaţie industrială (amplasată în localitatea Kashima, din Japonia). Tipul şi mărimea capacităţii reactorului ce urmează a fi experimentat au fost stabilite prin înţelegerea dintre firmele U.O.P. şi MPC: s-a stabilit astfel să fie realizate un nou reactor care să funcţioneze în paralel cu reactorul existent, de mare capacitate, al firmei M.P.C. de la platforma industrială Kashima. Capacitatea stabilită pentru demonstrare s-a stabilit a fi 5 000 t/an stiren, indicele de utilizare a capacităţii fiind acceptat la valoarea de 80% din cea proiectată. Reactorul nou, demonstrativ, a fost pus în funcţiune în anul 1985; de atunci, instalaţia a acumulat peste 12 000 ore de funcţionare.

Procedeul tehnologic testat cu acest prilej, denumit Styro-Plus, include 3 etape de dehidrogenare: fiecărei etape îi corespunde un tip de catalizator: ulterior au rămas în funcţiune numai 2 tipuri de catalizatori. Instalaţia, de dimensiuni reduse, a fost operată la o varietate de condiţii, pentru a determina potenţialul tehnico-economic al procedeului Styro-Plus. Au fost variate temperaturile, presiunile, vitezele de reacţie, debitele etc., fiecărui set de valori fiindu-i stabilite şi analizele corespunzătoare de laborator, ale căror rezultate sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

PROBE PRELEVATE DIN REACTORUL DE DEHIDROGENARE

Componentul	% de greutate, specifice etapelor de dehidrogenare		
	etapa 1	etapa 2	etapa 3
Etilbenzen	61,63	38,47	14,66
Stiren	35,89	58,30	80,90
Benzen	0,70	0,81	0,88
Toluen	1,53	2,06	3,15
Alţi componenţi	0,25	0,36	0,41

Condiţiile în care s-au prelevat probele din efluenţii din reactor au fost redate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONDIŢIILE DE PRELEVARE A PROBELOR DIN REACTOR

Parametrul	Etapele de dihidrogenare:		
	etapa 1	etapa 2	etapa 3
Presiunea, mm Hg. abs.	130	140	140
Temperatura, °C	20	18	17
Volumul apei de etanşare, la prelevarea prin vacuum, în m³	0,36	0,45	0,63
*p*H-ul apei de etanşare	7,2	7,2	7,3

După ieşirea gazelor din reactor şi prelucrarea acestora în faza de spălare, în scruber, cu apă, s-a găsit că apa de spălare (care provine de la sistemul de etanşare al compresorului) conţine aproximativ 1 500 p.p.m hidrocarburi aromatice, componenţii principali fiind etilbenzenul şi stirenul.

Datele tehnologice rezultate în urma operării reproductibile a instalaţiei experimentale sînt prezentate în tabelele 3—6. În urma experimentării, conform programului stabilit de tehnologi, s-a dovedit că instalaţia este capabilă să funcţioneze conform proiectului, unele performanţe

Tabelul 5

INTERVALUL DE VARIAŢIE A PARAMETRILOR TEHNOLOGICI LA DESFĂŞURAREA REACŢIEI DE DEHIDROGENARE A ETILBENZENULUI

	Limita de operare
Temperatura în interiorul reactorului, °C	625—645
Presiunea, atm. abs.	0,5—1,3
Debit, % faţă de proiect	60—110
Raport abur/hidrocarburi, greutate	1—2
Indice de conversie	77—93
Selectivitate, stiren/etilbenzen, moli	92—96

depăşind chiar prevederile proiectanţilor (tabelul 5).

Tabelul 6 prezintă setul de parametri tehnologici consideraţi tipici pentru operare. Datele obţinute în urma experimen-

Tabelul 3

COMPONENŢII AROMATICI REZULTAŢI DIN EFLUENTUL DE REACŢIE (GAZ ŞI LICHID) ÎN ETAPELE DE DEHIDROGENARE ALE REACTORULUI

Componentul	Grame rezultate în efluent, după fiecare etapă de dehidrogenare					
	etapa 1		etapa 2		etapa 3	
	gaz	lichid	gaz	lichid	gaz	lichid
Etilbenzen	20,9	1 166,0	18,9	569,0	13,2	186,6
Stiren	9,0	679,0	22,5	862,0	63,0	1 030,0
Benzen	2,2	13,2	3,6	12,0	6,3	11,2
Toluen	1,8	28,9	3,2	30,5	7,6	40,1
Alţi componenţi	—	5,0	—	5,5	—	5,1
Total	33,9	1 892,0	48,2	1 479,0	90,1	1 273,0

Tabelul 4

RANDAMENTE OBŢINUTE ÎN FAZA DE REACŢIE

Componentul	% moli obţinute în fiecare etapă de dehidrogenare				
	alimentare	etapa 1	etapa 2	etapa 3	total
Etilbenzen	98,65	61,0	37,9	14,4	—
Stiren	0,50	36,1	58,2	80,0	—
Benzen	—	1,1	1,4	1,7	—
Toluen	0,85	1,9	2,5	3,9	—
Indice de conversie	0,0	38,2	23,4	23,8	85,4
Selectivitate faţă de stiren	—	94,6	95,7	92,8	94,4

tării vor sta la baza proiectării unei instalaţii cu capacitatea de 200 000 t/an stiren care, pentru a fi realizată, va necesita investiţii de capital în valoare de 23,7 mil. dolari S.U.A. (la limita bateriei).

La proiectarea instalaţiei de mare capacitate se ia în considerare un indice de conversie de 83%, la un raport etilbenzen/stiren de 1,07 (în greutate).

Comparativ cu tehnologia convenţională, procedeul Styren-Plus asigură o reducere cu 25% a aburului supraîncălzit consumat în proces şi cu 25% a combustibilului tehnologic.

În timpul celor 12 000 ore de funcţionare, nu s-a observat degradarea catalizatorului: acesta a funcţionat la randamente de transformare de peste 90% şi cu o selectivitate de 93%.

Hydrocarbon Processing, mart. 1987, **66**, nr. 3, p. 47.

G.M.

Controlul avansat al proceselor petrochimice

Se convine a se înţelege prin controlul avansat al procedeelor tehnologice din industria petrochimică recurgerea la controlul computerizat cu scopul maximizării/minimizării unor parametri tehnologici ai procesului, ai unor parametri de calitate a produsului sau a performanţelor economice ale fabricaţiei. Revista Hydrocarbon Processing prezintă detaliat realizările în domeniul proceselor petrochimice ale conducerii prin calculator al acestora, controlul avansat reprezentînd o generaţie nouă a conceptului de conducere a tehnologiei, făcînd legătura de la controlul computerizat convenţional (dezvoltat în anii '60), la sistemul expert de conducere.

Pentru exemplificarea controlului avansat, în continuare se prezintă cîteva procedee tehnologice petrochimice devenite comerciale.

1. *Instalaţie de absorbţie.* Gazul natural este alimentat în coloana de absorbţie, unde C_2 şi hidrocarburile grele sînt absorbite într-un flux de hidrocarburi de tip C_5. Gazul rezidual (C_1 şi C_2) se îndepărtează ca produs de cap coloană, iar lichidul din blaz este trimis la faza de demetanizare a uleiului bogat, unde metanul şi o parte din etan se recuperează ca efluent al capului coloanei; produsul de cap se combină cu uleiul sărac. O parte din uleiul sărac (epuizat) este trimis la absorber, iar o altă parte se îndreaptă către partea superioară a coloanei de ulei bogat.

Produsul din blazul demetanizatorului se trimite la faza cu ulei bogat, unde C_4 şi componenţii uşori se recuperează ca produse de cap; produsul de blaz al acestei faze formează uleiul sărac, care se reciclează în faza de absorbţie.

Scopul recuperării este să recupereze cît mai mult etan şi hidrocarburi grele, fără a mări presiunea sistemului. Strategia controlului computerizat cuprinde:

— maximizarea debitului de ulei sărac

Tabelul 6

PERFORMANŢE TIPICE ALE OPERĂRII NOULUI PROCEDEU STYREN-PLUS

Performanţa	Parametrii specifici, faţă de numărul de ore de operare (date reproductibile)					
Ore de operare	2 340	3 036	3 204	3 684	4 212	5 920
Debit, % faţă de proiect	100	59	99	99	69	99
Conversie totală, %	78,4	91,1	84,5	88,1	92,1	76,8
Selectivitate, moli	94,2	92,8	94,4	94,8	93,0	94,8

— maximizarea raportului C_1/C_2 în uleiul bogat

— controlul conţinutului de component C_4 din uleiul bogat din blazul coloanei.

Controlul avansat are următoarele funcţiuni:

— maximizarea debitului de ulei prin creşterea debitului de ulei sărac pînă la o limită ridicată determinată de debitul pompei de ulei sărac şi de capacitatea reboilerului de ulei bogat; o altă cale este creşterea presiunii aburului de joasă presiune a cărui limită maximă este determinată de poziţia verticală pe linia de abur de înaltă presiune;

— maximizarea raportului C_1/C_2 în uleiul bogat din blazul demetanizatorului, prin creşterea raportului C_1/C_2 pînă la limita de presiune egală cu cea a uleiului bogat din coloana de separare;

— controlul conţinutului de C_4 din uleiul greu din blazul coloanei de separare prin varierea cantităţii de căldură debitată de reboilerul de pe linia de ulei greu.

Economiile ce se obţin prin aplicarea controlului avansat la instalaţia de absorbţie se referă la reducerea cu 10% a consumului energetic şi creşterea cu 10% a randamentului de recuperare a produsului.

2. *Instalaţie de sinteză a amoniacului.* Gazul natural este amestecat cu abur şi trecut în reformerul primar unde, în prezenţa catalizatorului, are loc reacţia:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$

Gazul de sinteză este amestecat cu aer şi trece la reformerul secundar unde gazul natural nereacţionat este ars. După purificare, gazul de sinteză ce conţine N_2, H_2 şi alţi componenţi inerţi este comprimat la presiunea de sinteză şi dirijat la convertorul de sinteză, unde:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

Gazul nereacţionat este reciclat; o parte din reciclu este purjat pentru a se preveni creşterea conţinutului de componenţi inerţi. Gazul de purjă poate fi folosit drept combustibil la reformerul primar.

Obiectivul operării instalaţiei de amoniac este să maximizeze cantitatea de NH_3 produs dintr-o cantitate de gaz, sau să menţină condiţii optime pentru sinteză, maximizînd debitul de intrare al reactanţilor. Strategia controlului avansat urmăreşte:

— stabilizarea procesului;

— maximizarea cantităţii de NH_3 produs dintr-o anumită cantitate de gaz de sinteză (sau gaz natural);

— menţinerea condiţiilor optime în faza de sinteză, pentru a maximiza debitul de intrare al reactanţilor.

Pe faze tehnologice, controlul computerizat trebuie să asigure:

— reformerul primar: controlul bilanţului termic;

— gazul de purje: debitul acestuia se controlează în funcţie de presiunea din sistem sau de concentraţia în componenţi inerţi;

— reactorul de sinteză: stabilirea profilului temperaturii cu scopul optimizării randamentului de conversie;

— raportul constant între H/N;

— realizarea capacităţii de fabricaţie a întregii instalaţii prin controlul debitelor.

Economii ce pot fi obţinute: procesul devine mai stabil, se obţine cu 3—5% mai mult amoniac consumînd aceeaşi cantitate de materie primă ca şi la procedeul convenţional.

3. *Optimizarea procesului tehnologic de sinteză a amoniacului.* Sistemul dezvoltat de firma TENSA Services, procedeu denumit EPC (Economic Performance Control) are ca scop îmbunătăţirea eficienţei economice a instalaţiei de sinteză a amoniacului prin maximizarea performanţelor economice ale procesului. Conceptul presupune utilizarea costurilor marginale în funcţie de parametrii de proces şi de modelul acestuia pentru a optimiza parametrii critici în timp real.

Strategia controlului: modelele diferitelor faze tehnologice sînt folosite pentru a optimiza parametrii critici ai procesului. Modelele se referă la fazele: reformare primară şi secundară, combustie din faza reformerului, convertor, metanator gaz de sinteză, sinteza NH_3, sistemul de frig, sistemul de abur tehnologic.

Utilizînd aceste modele de proces concomitent cu controlul datelor din instalaţie şi cu cunoaşterea costurilor de fabricaţie, se stabileşte un set de puncte de optimizare care include parametri ce pot fi calculaţi, precum: debitul de abur secundar, raportul abur/carbon, temperatura din convertor, debitul de abur recuperat şi de CO_2 din regenerator, presiunea din sistemul de sinteză, temperatura din convertorul de NH_3, debitul de gaz de purjă, presiunea efluenţilor în amonte de sinteză.

Modelele pentru controlul instalaţiei funcţionează în timp real; de pildă,

aportul H/N din faza de sinteză este convenţional controlat cu ajutorul unui gaz-cromatograf instalat „in-line" sau cu un spectrometru de masă. Deoarece aceste sisteme de măsură presupun probleme de calibrare şi de întreţinere a aparaturii, acurateţea raportului H/N este pusă la îndoială de multe ori. În sistemul EPC, descris anterior, parametrii critici se calculează prin 3 metode independente:

— calculul prin modelul unei bilanţări gravimetrice a efluentului de gaz din faza de reformare;

— calculul efectuat prin utilizarea datelor directe de la gaz-cromatograf;

— calculul invers, folosind debitul de NH_3, debitul de gaz de purjă şi modelul fazei de sinteză.

Economii: beneficiul uzual se încadrează între 600 000 şi 800 000 dolari/an la o instalaţie cu capacitatea de 1 000 t/zi NH_3. Perioada de amortizare a cheltuielilor legate de implementarea unui sistem de control avansat este de 3—8 luni.

4. *Extracţia hidrocarburilor aromatice.* Pachetul de control al unităţii de extracţie a hidrocarburilor aromatice (CONPAC) preconizează controlul operaţiilor de extracţie/distilare din faza de separare a hidrocarburilor aromatice şi nearomatice. O reciclare minimă a solventului este menţinută pentru a obţine hidrocarburi aromatice de înaltă puritate şi la un randament de recuperare impus.

Strategia controlului: stabilirea raportului debitelor de solvent şi materie primă aromatică în funcţie de conţinutul total de hidrocarburi aromatice, conţinut determinat prin analize de laborator sau de analiză „in-line". Se promovează controlul conţinutului de hidrocarburi nearomatice în extract prin modificarea debitului reciclului, cu scopul controlului purităţii hidrocarburilor aromatice.

Prin controlul conţinutului de hidrocarburi aromatice în faza de extracţie, se asigură menţinerea calităţii solventului.

Economii: se obţin economii de 5—15 cenţi/bbl de produs, perioada de amortizare a cheltuielilor de implementare a sistemului de control avansat este de 6 luni — 2 ani.

5. *Instalaţii petrochimice (reformare, hidrodesulfurare, hidrotratare, dezalchilarea toluenului izomerizare).* Controlul avansat al acestor instalaţii îşi propune creşterea eficienţei economice prin îmbunătăţirea randamentului de reacţie, reducerea consumurilor energetice, reducerea cantităţii de produse secundare.

Funcţiile controlului sînt concepute modular, astfel ca fiecare fază să nu influenţeze pe celelalte. O bibliotecă bogată de software şi de calcule de inginerie permite menţinerea parametrilor de proces în gama de valori optime, adaptează procesul la restricţiile tehnologice. Strategiile de optimizare a procesului pe faze au comună posibilitatea asamblării lor la nivelul sistemului, incluzînd şi debitul de alimentare al instalaţiei, mărimea conversiei acestui debit, astfel ca procesul de optimizare să fie privit global. Tehnica modelării permite ca unele faze tehnologice să fie scoase din circuitul controlului computerizat, fără a fi afectată funcţionarea celorlalte faze ce continuă să funcţioneze în regim de optim.

Strategia controlului: este specifică fazei şi anume:

— reacţie: faza este operată în condiţii de stabilitate tehnologică cu scopul îmbunătăţirii controlului calităţii şi a randamentelor, prin reglarea raportului hidrogen/hidrocarbură şi prin menţinerea unui interval restrîns al varierii randamentelor. Este controlată, de asemenea, temperatura în zona catalizatorului din reactor.

Restricţii, precum temperatura, limitele termice ale cuptoarelor, rata de cocsare a catalizatorului, capacitatea de regenerare, limitele hidraulice sînt înscrise în memoria calculatorului. Optimizarea procesului are în vedere: presiunea din reactor faţă de debitul molar al produselor secundare, randamentul de transformare şi costurile operaţiei de compresie şi, de asemenea, puritatea gazului de reciclu pentru a evalua costurile pentru hidrogen şi comprimarea lui;

— coloanele de distilare: se urmăreşte calitatea produselor, debitul de alimentare, parametrii pentru care există set de măsuri de operare avansată. Acest set conţine şi prevederi privitoare la reducerea consumurilor energetice prin optimizarea raportului distilat/reflux şi prin controlul presiunii din sistem;

— cuptoare: se stabileşte temperatura la ieşirea efluenţilor, prin controlul debitului de alimentare, temperatura în interiorul cuptorului şi prin conţinutul valoric al gazului combustibil;

— instalaţia de extracţie a hidrocarburilor aromatice: se are în vedere controlul raportului solvent/alimentare pentru a permite modificări în mărimea debitului fără a fi modificat randamentul extracţiei. Un analizor inclus în proces ajută la controlul fluxului total de hidrocarburi nearomatice în produsul extras. În turnul de spălare cu apă, parametrii de proces sînt reglaţi la valorile din program, inclusiv debitul de apă pentru a se menţine constant raportul apă/solvent sărac. Menţinerea raportului presiune/temperatură în limitele calculate, în blazul coloanei de recuperare asigură o concentraţie impusă componentului aromatic din solventul sărac;

— instalaţia de extracţie a *p*-xilenului: se urmăreşte calitatea produsului finit, controlul izomerilor xilenului — ca impurităţi — reducerea cantităţii subproduselor de proces. Este urmărit raportul dintre *p*-xilen recuperat/consumul de energie tehnologică.

Economii: acestea sînt estimate la 10—30 cenţi/baril faţă de debitul de alimentare al instalaţiei; costul investiţiilor pentru implementarea sistemului avansat de control se recuperează în mai puţin de 3 ani.

6. *Dezalchilarea toluenului:* sistemul de control include fazele de reacţie, depozitarea în rezervoare, coloanele de stabilizare, procesul de separare finală. Efluentul de alimentare (toluen şi hidrogen) se încălzeşte şi, la presiunea cerută pentru reacţie, este trimis peste catalizatorul de dezalchilare, unde are loc reacţia:

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$

Hidrocarburile nereacţionate, ca şi hidrogenul dizolvat, H_2S, şi hidrocarburi uşoare sînt separate din fluxul principal de reacţie. Lichidul din blaz, ce conţine în special benzen şi toluen este alimentat în coloana de recuperare a benzenului. Obiectivul operării este acela de a produce benzen de înaltă puritate, pornind de la toluen şi, uneori, de la xileni (sau alte hidrocarburi aromatice grele).

Strategia de control: obiectivele controlului computerizat sînt:

— creşterea capacităţii de fabricaţie prin stabilizarea parametrilor tehnico-economici ai reactorului;

— modificarea capacităţii de reacţie în funcţie de cantitatea toluenului nereacţionat care duce la creşterea debitului de reciclu: creşterea cantităţii de reciclu duce la descreşterea capacităţii de reacţie şi creşterea costului utilităţilor;

— maximizarea cantităţii de benzen recuperat de înaltă calitate.

Funcţiile controlului computerizat sînt următoarele:

— controlul bilanţului termic;

— la faza de reacţie — controlul conversiei toluenului prin stabilizarea concentraţiei toluenului în efluent şi stabilizarea ratei de reciclu, controlul raportului abur/hidrocarbură şi controlul presiunii parţiale a hidrogenului;

— controlul compoziţiei reciclului pentru a minimiza debitul hidrogenului purjat;

— la faza de stabilizare — controlul conţinutului de C_5 în benzenul din blazul coloanei şi reglajul neliniar al nivelului din blaz;

— la coloana de benzen — controlul purităţii benzenului prin varierea debitului de reflux intern şi prin reglajul neliniar al nivelului din blazul coloanei.

Economii: eficienţa tipică se referă la 10% reducere a consumului de utilităţi şi 5% în creşterea capacităţii de producţie; investiţiile se recuperează în 6 luni.

7. *Amestecarea finală a produselor.* Sistemul BLENDOP pentru optimizarea amestecurilor include:

— un modul pentru controlul reţetelor produselor comercializabile;

— un modul pentru optimizarea reţetelor în funcţie de preţurile componenţilor şi de cerinţele de calitate impuse amestecurilor finale;

— un modul pentru recepţia-prelucrarea datelor de la analizele de laborator cu scopul corectării procesului de amestecare;

— un program „off-line" de optimizare, pentru alegerea reţetei iniţiale;

— o interfaţă cu datele de bază din parcul de rezervoare.

Strategia de control. Operatorul de la faza de amestecare, prin rularea programului BLENDOP determină reţeta iniţială în condiţiile de optim economic. Se au în vedere: sistemul pompelor pentru componenţi, modul de control al recepturilor (reţetelor) şi sistemul de prelevare a mostrelor (sampling). După

un anumit timp (dead time), analizoarele din flux pot prezenta date pentru luarea deciziilor. Aceste date sînt, prima dată, testate din punct de vedere logic şi apoi comparate cu modelul de referinţă al calităţii amestecului. Dacă este necesar, modelul este recalibrat cînd apare o discrepanţă notabilă între model şi datele de analiză. După recalibrare, se optimizează recepturile folosindu-se acelaşi set de sarcini pentru calitatea amestecului.
Economii: Sistemul de control avansat BLENDOP reduce cantitatea de produse neconforme calitativ, elimină necesitatea reamestecării.

8. *Amestecarea combustibililor petrolieri.* Operaţia este legată direct de eficienţa economică a procesului de rafinare. Programul MGBLEND, dezvoltat de firma Chevron Research Co poate fi integrat în sistemul de informaţie general al instalaţiei, ca la firma Oil System Inc.

Strategia de control: se asigură calitatea impusă produselor finite în funcţie de disponibilitatea componenţilor, de compoziţia acestora şi de preţurile individuale. Raportul dintre componenţi se face automat, ţinîndu-se seama şi de modificările compoziţiei lor individuale.
Modelul GINO, derival al familiei MGBLEND, cuprinde modelele de software destinate să asiste planificatorii şi personalul din rafinării la implementarea sistemului de optimizare amestecului de benzină direct în rafinărie (sistemul MGBLEND se aplică, în special, parcurilor de rezervoare), în funcţie de cerinţele pieţei; se au în vedere şi produsele speciale, care se obţin — ca amestecuri — mai greu din parcurile de rezervoare. Economii: cheltuielile pentru implementarea sistemului MGBLEND şi GINO sînt de ordinul a 0,10 dolari/baril de benzină, beneficiile sînt de 0,75 dolari/baril la sistemul GINO.

9. *Fabricarea cumenului.* Sistemul avansat de control urmăreşte creşterea stabilităţii operării, îmbunătăţirea utilizării energiei şi o mai mare flexibilitate de operare. Principalele obiective sînt: menţinerea la valoare ridicată a debitelor de alimentare, o compoziţie constantă a produsului finit. Corectarea procesului se face în scopul menţinerii constante a raportului benzen/propilenă şi a raportului C_3/C_3'. Următorul obiectiv este reducerea consumului de energie.

Strategia controlului. Sarcinile controlului în instalaţia de fabricare a cumenului includ atît obţinerea propanului la calitatea specificată, cît şi menţinerea debitului de alimentare la valori ridicate. Bilanţurile cantitative ale benzenului şi propanului sînt controlate prin utilizarea unui sistem de bilanţare a intrărilor şi ieşirilor din proces.

Debitul olefinei (cu o anumită cantitate de propan conţinută în compoziţia sa) este o variabilă independentă în schema de control. Nu există restricţii în variera, în limite rezonabile, a debitului de reactanţi. Schemele de control a olefinelor alimentate în reactor şi debitului de benzen din sistem trebuie să funcţioneze în două faze de operare, deoarece unii parametri sînt critici.
Temperatura olefinei alimentate şi debitul refluxului de benzen sînt de mare importanţă pentru minimalizarea variaţiilor termice. Îmbunătăţirea stabilităţii operării, în fază de lichid, trebuie să ducă la îmbunătăţirea nivelului calitativ al produsului; energia din sistemul tehnologic se conservă prin valorificarea resurselor recuperabile energetice.
Avantajele schemei de control avansat sînt: creşterea stabilităţii funcţionării instalaţiei, scăderea ratei reciclului de cumen, îmbunătăţirea conversiei, creşterea eficienţei economice prin reducerea consumului energetic şi prin creşterea flexibilităţii în operare.
Economii: creşterea producţiei de cumen, o mai bună utilizare a catalizatorilor din sistem pe baza reducerii cantităţii de reciclu de cumen.

10. *Dewaxare (MEK).* Programul CONPAG MEX se referă la un model de optimizare „in-line" a instalaţiei de dewaxare (MEK); controlul avansat permite maximizarea alimentării, face mai eficientă utilizarea solventului. Strategia controlului. MEK-OPT se bazează pe un model de simulare cu scopul optimizării procesului tehnologic. Modelul s-a realizat pe baza datelor de alimentare cu materii prime, date economice, restricţii ale procesului şi date de laborator. Modulele sistemului de control calculează şi optimizează raportul solvent/alimentare şi recomandă setul de date pentru stabilirea schemelor corespunzătoare de răcire. Pot fi supuse procesului de optimizare şi debitele de reciclu de filtrat. Controlul raportului solvent/alimentare se face cu scopul asigurării simultane a unui dinamism al fazelor solvent-filtrare, solvent-crisalizare, etc., pentru a se realiza desfăşurarea procesului tehnologic în condiţii de optim economic.
Maximizarea alimentării se realizează prin corectarea debitului de alimentare pînă la atingerea valorilor restrictive. Aceste valori sînt: capacitatea de filtrare, de refrigerare, debitele de recuperare etc.
Economii: beneficiile se situează între 15—35 cenţi/baril de lichid alimentat în instalaţie. Investiţiile cu introducerea sistemului de control avansat se recuperează în mai puţin de 2 ani.

11. *Bilanţuri de masă ale platformelor petrochimice:* Pachetul de programe GERA (licenţiator ELF Division ONV-Paris) oferă date de bază în rafinării şi instalaţii petrochimice pentru:
— a genera date certificate de bilanţare gravimetrică, zilnică, a efluenţilor principali vehiculaţi în rafinării (produse petroliere, pierderi de efluenţi etc);
— a oferi sursă de date autorizate pentru calculul randamentelor;
— aprecierea performanţelor aparatelor de măsură şi control şi corectarea acestora;
— date pentru sistemul de informare integrat al rafinăriei;
— generator de date de bază în sistemele expert.

Strategia controlului. Schemele de control din sistemul GERA se referă la procesele unitare, rezervoare, amestecătoare, fazele de recepţie şi expediere.
Deciziile sistemului de control se bazează pe noduri şi fluxuri între noduri. Un nod poate fi un proces unitar, un rezervor sau un grup de rezervoare. Intrările în sistemul GERA sînt datele provenite de la măsurători de debite şi niveluri ale rezervoarelor. Dialogul exterior şi raportarea se foloseşte în scopul: validării datelor de intrare, modificării structurii informaţiilor din schemă sau sistem, localizării unor defecte ale instrumentelor de măsură, validării bilanţurilor de masă.
Economii. Beneficiile sînt rezultatul unei mai bune cunoaşteri a stării procesului tehnologic, al calculelor de randament mai exacte, identificării surselor de pierderi de produs etc.

Hydrocarbon Processing, mart. 1987, 66, nr. 3, p. 58.
G.M.

Procedeul Walther pentru desulfurarea gazelor reziduale

Desulfurarea gazelor reziduale se poate face fie prin procedee în care oxizii de sulf sînt îndepărtaţi ca lichide sau solide reziduale ce sînt apoi împrăştiate, fie prin procedee care recuperează sulful din oxizii de sulf şi îl transformă în produse utilizabile. Din ultima categorie face parte şi procedeul Walther, în care gazele reziduale care conţin SO_2 sînt spălate cu o soluţie de amoniac, obţinîndu-se o soluţie care conţine, în special, bisulfit de amoniu. Această soluţie este alimentată apoi într-un vas de oxidare, unde bisulfitul este convertit în sulfat de amoniu, prin oxidare cu aer. Soluţia este uscată prin pulverizare şi se obţin particule de sulfat de amoniu, care sînt apoi peletizate. Prin acest procedeu mai rezultă, însă, o emisie de particule de sulfat de amoniu. Pentru a înlătura acest dezavantaj societatea Walther and Cie a utilizat un sistem de filtrare care reduce conţinutul de sulfat de amoniu de la 50 la 10 mg/m³ sau mai puţin, în funcţie de condiţiile de lucru.

Sulphur nr. 189, mar. — apr. 1987, p. 51.
L.B.

Efectul nesaturării mediului lipidic asupra autooxidării sitosterolului

Autooxidarea tristearinei şi trigliceridelor din untură şi ulei de floarea-soarelui s-a studiat în prezenţa şi în absenţa sitosterolului. S-au studiat, de asemenea, schimbările în sitosterol, datorită oxidării în prezenţa unui mediu nesaturat şi s-a determinat structura produşilor oxidaţi. S-a observat că o saturare mai mare a mediului lipidic este legată de o participare mai activă a sitosterolului în autooxidare, de exemplu o contribuţie mai mare a sitosterolului la procesul de autooxidare, în comparaţie cu cea a trigliceridelor. Dimpotrivă, la grade de nesaturare mai mari ale trigliceridelor, sterolul este

mult mai puțin afectat de autooxidare decît trigliceridele. În plus, cînd amestecurile sînt oxidate în aceleași condiții, crește procentul de sterol schimbat odată cu creșterea nesaturării mediului. Aceasta se datorește faptului că viteza de inițiere și propagare mai puternică a lanțului depinde de gradul și tipul de nesaturare a lipidelor. Sitosterolul (stigmast — 5α- — en — 3β — ol) este componentul principal al fracțiunii sterolice a unui număr de lipide din plante și reprezintă interes pentru industriile farmaceutică și alimentară, datorită efectului său hipocolesterolic.

Grasas Y Aceites, nr. 6, noiem.-dec 1986, p. 343.

L.B.

Îndepărtarea magneziului din acid fosforic

Un procedeu nou pentru îndepărtarea magneziului din acidul sulfuric denumit FBCSP (Folded Bed Chemical Separation Process) a fost pus la punct de societățile American Pembroke și Swenson Process Equipment Inc. din S.U.A. Procedeul constă din două părți: prima, tratarea acidului fosforic cu rășină schimbătoare de ioni pentru îndepărtarea magneziului și apoi regenerarea rășinii schimbătoare de ioni cu acid sulfuric și a doua, tratarea acidului sulfuric de regenerare uzat, pentru a permite reciclarea lui sau întoarcerea la instalația de acid fosforic. Acidul fosforic care conține magneziu este alimentat în partea de sus a coloanei de separare, care conține perle de rășină schimbătoare de ioni macroporoasă, pe bază de polistiren. Acidul fosforic curge în jos prin coloană întîlnind în contracurent rășina care este mișcată hidraulic în jurul circuitului de prelucrare. Dacă magneziul și calciul sînt legați ionic de perlele de rășină, secțiuni din stratul de rășină devin inactive și trebuie să fie regenerate.

Rășina împreună cu o parte din acidul sulfuric alimentat cad prin gravitate în al doilea vas, unde se suflă aer pentru recaptarea acidului fosforic. Rășina este apoi spălată pentru reducerea cantității de P_2O_5 care trece în partea de regenerare, unde se utilizează acid sulfuric.

Rășina este pulsată cu acid sulfuric 30% în vasul următor. Calciul este îndepărtat din rășină în vasul al treilea, prin spălarea rășinii și precipitarea sulfatului de calciu în cristalizator.

Acidul sulfuric trebuie să treacă pe rășină cu viteză mare, astfel încît precipitarea să nu se producă pînă cînd lichidul nu a părăsit vasul. După cristalizare și filtrare, sulfatul de calciu solid este separat, iar filtratul (acidul sulfuric), reciclat. Rășina parțial regenerată trece din camera de stripare a calciului în vasul al patrulea, cunoscut drept camera de pulsare. În coloana de regenerare, rășina pulsată curge în contracurent cu un flux de acid sulfuric (55%). Magneziul și calciul rămas sînt stripate din rășină, completîndu-se astfel regenerarea. Rășina este pulsată prin partea de sus a coloanei într-un al doilea set format din 4 vase de prelucrare. Acidul care a fost diluat în coloana de regenerare (42—45%) conține acum cea mai mare parte din magneziu și este alimentat, în special, în cristalizatorul de sulfat de calciu. Rășina curată pulsată afară din partea de sus a coloanei trece printr-un rezervor de spălare, unde este spălată cu apă și acid sulfuric, și apoi este uscată prin suflare de aer. Lichidul care se scurge din acest rezervor este alimentat la un rezervor de diluare, unde este amestecat cu acid sulfuric (75%) de la cristalizatorul de sulfat de magneziu, pentru obținerea unui acid cu o concentrație corectă (55%) pentru reciclarea la coloana de regenerare. Acidul sulfuric (30%) care conține magneziu din cristalizatorul de sulfat de calciu trebuie tratat pentru a putea fi reciclat. Astfel, el trece din cristalizorul de sulfat de calciu în cel de sulfat de magneziu, unde este amestecat cu acidul sulfuric proaspăt (93—98%), pentru a se obține o soluție de acid sulfuric 75%. Cînd această soluție este răcită la aproximativ 43°C, magneziul precipită ca $MgSO_4 \cdot H_2SO_4$. Cristalele sînt îndepărtate prin filtrare, iar filtratul care conține 0,2% MgO în acid sulfuric 75%, este parțial returnat la coloana de regenerare a rășinii și parțial alimentat la instalația de acid fosforic.

Phosphorus and Potassium, nr. 148, mar.-apr. 1987, p. 36.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În R. P. Bulgaria, la Smiadovo, se va construi o nouă instalație pentru producerea acidului sulfuric oleum din acid sulfuric uzat. Instalația va avea o capacitate echivalentă cu 140 t/zi acid sulfuric, va costa aproximativ 4 mil. lire, va intra în funcțiune în anul 1989 și va utiliza tehnologia pusă la punct de societatea Monsanto Envirochem.

Sulphur, nr. 189, mar.-apr. 1987, p. 15.

L.B.

Societatea Polimex—Cekop din R. P. Polonă va furniza societății Ecimact din Cuba o instalație pentru producerea acidului sulfuric, care va cuprinde 2 linii a 50 000 t/an.

Instalația va fi amplasată la Santa Lucia, va costa aproximativ 12,1 mil. dolari și va intra în producție în anul 1988.

Sulphur, nr. 189, mar.-apr. 1987, p. 15.

L.B.

În Ecuador la rafinăria de la Esmeralda, societatea Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co. Ltd. va construi o instalație pentru recuperarea sulfului.

Instalația va avea o capacitate de 13,3 t/zi sulf lichid și va intra în funcțiune în acest an.

Sulphur, nr. 189, mar.-apr. 1987, p. 15.

L.B.

Societatea Pennwalt Corporation din S.U.A. va mări capacitatea de producție a acidului metansulfonic și a clorurii de metansulfonil cu 3000 t/an. Lucrările vor costa aproximativ 3 mil. dolari iar producția obținută va fi utilizată pentru acoperiri de suprafață, circuite imprimate, intermediari agrochimici, catalizatori etc.

Sulphur, nr. 189, mar.-apr. 1987, p. 17.

L.B.

În Australia, Societatea Simon-Carves va construi o nouă instalație pentru producerea acidului sulfuric la o nouă mină de cupru-aur-uraniu. Proiectul, furnizarea, construcția și tehnologia vor costa 4,5 mil. lire.

Sulphur, nr. 189, mar.-apr. 1987, p. 17.

L.B.

Un consorțiu format din Rhône-Poulenc și Spie Chem. va construi în R. P. Chineză o nouă instalație pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 400 t/zi P_2O_5. Această instalație, care va fi considerabil mai mare decît orice instalație de acid fosforic din China, va intra în funcțiune în anul 1989.

Phosphorus and Potassium, nr. 148, mar.-apr. 1987, p. 13.

L.B.

Societatea Turkiye Gubre Sanayii As va extinde capacitățile de producție a instalațiilor de la Samsun și Elazing. Aceste lucrări, care vor costa 13,3 mil. dolari vor permite instalațiilor să producă îngrășăminte compuse și în plus, față de prezenta producție de superfosfat simplu și triplu, fosfat diamoniacal și uree. Cele două instalații au capacitatea de a produce 40 000 t/an P_2O_5 — SSP, 101 000 t/an P_2O_5 — TSP și 227 000 t/an DAP.

Phosporus and Potassium, nr. 148, mar.-apr. 1987, p. 12.

L.B.

În R. P. Ungară a intrat în funcțiune o instalație pentru producerea îngrășămintelor lichide cu o capacitate de 325 000 t/an. Instalația a fost construită de societatea Ferguson Industries și a costat 3 mil. dolari. Ea va putea produce 110 t/h NPK, 41 t/h 10—30—0 și 33 t/h soluții cu 30% N.

Phosphorus and Potassium, nr. 148, mar.-apr. 1987, p. 12.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

I. Biodegradarea

Biodegradarea este un proces degradativ care este realizat de un agent biotransformant (un biosistem). Definiţia aceasta prezintă incovenientul de a folosi sau subînţelege termeni a căror semnificaţii impune anumite precizări. Ea reflectă natura biogenă a procesului dar acest lucru duce în mod logic la necesitatea precizării condiţiilor, cel puţin generale de desfăşurare a procesului, cu atît mai mult cu cît o anumită precauţie se impune în toate situaţiile în care se discută sistemele vii sau componentele lor.

Această atitudine circumspectă, consecinţă directă a marii complexităţi structurale a biosistemelor şi a cunoaşterii destul de restrînse a legilor lor, este şi în cazul de faţă de natură să faciliteze înţelegerea fenomenelor considerate. Sistematizînd, se poate redefini procesul biodegradării ca fiind relaţia şi totodată rezultatul interacţiunii a două elemente: agentul biotransformant şi substratul biodegradării. Procesul se dezvoltă prin urmare în primă instanţă în planul definit de acest sistem binar de coordonare. Prin determinări cauzale deosebit de puternice, această primă reprezentare a fenomenului trebuie proiectată într-un al doilea sistem de coordonate, un sistem ternar (sau un spaţiu) în care apar coordonatele timp, spaţiu şi informaţie.

După cum s-a văzut, biodegradarea este ceea ce rezultă din acţiunea unui anumit agent biotransformant asupra unui anumit substrat dat. Acest fel de a pune problema conduce la o definiţie deja cunoscută, la definiţia bioconversiei cu care biodegradarea are multe puncte comune, fiind şi ea tot un tip de bioconversie. Prin urmare, întrebarea care se pune este: ce fel de tip de bioconversie este biodegradarea, şi prin urmare şi ce condiţii trebuie să îndeplinească un agent de bioconversie pentru a fi un agent de biodegradare. Se observă, că nu se pun condiţii substratului, acesta putînd fi, în principiu, oarecare. Această situaţie este deci compatibilă cu încheierea că agentul de bioconversie este elementul mobil, activ, al procesului (şi deci îi imprimă trăsăturile caracteristice) în timp ce substratul este elementul pasiv care acceptă condiţiile impuse de primul.

Ajungînd în acest punct este necesar să se precizeze atît pentru agentul biotransformant cît şi pentru substrat anumite obligaţii şi posibilităţi. Un agent biotransformant este un agent de biodegradare numai dacă determină scăderea complexităţii structurale substratului asupra căruia acţionează. Această complexitate structurală trebuie înţeleasă nu stricto sensuu, ci considerînd structurile materiale, funcţionale şi informaţionale ale unui anumit substrat. Reducerea gradului de organizare sau, şi mai general vorbind, a potenţialului de organizare (chiar autoorganizare) a unui substrat constituie, de fapt, esenţa unui proces de biodegradare. Această acţiune desfăşurată de agentul biodegradant are o amploare proporţională cu capacitatea lui biodegradativă şi această capacitate are un aspect static şi unul dinamic.

Aspectul static se referă la agent şi este derivat din structura sa. În general un agent are o capacitate biodegradativă cu atît mai mare cu cît el însuşi este de o mai mare complexitate structurală, ducînd un potenţial informaţional care îi permite dominare cu atît mai drastică a substratului cu cît acest potenţial informaţional este mai ridicat. Se vorbeşte de un aspect static deoarece capacitatea biodegradativă, consecinţă directă a structurii agentului, nu poate varia prea mult pentru un anumit agent într-un proces de biodegradare. Aspectul dinamic se referă la perechea agent — substrat caracteristică oricărui proces de biodegradare a cărui desfăşurare presupune aceste două elemente. Este evident pentru agent că procesul depinde în mod primordial de capacitatea sa de biodegradare, dar trebuie reţinut, de asemenea, ca foarte important şi faptul că, afirmînd că agentul este element activ iar substratul element pasiv, se operează o simplificare didactică (o facilitate metodologică utilă, nu mai mult). Biodegradarea se desfăşoară pe fondul alterării structurii substratului care, proporţional cu complexitatea sa, tinde să-şi menţină această structură şi opune o rezistenţă. Calificarea acestei rezistenţe ca pasivă din considerentul pragmatic al rezultatului (înfrîngerea ei) nu este deosebit de corectă, trebuind privită mai nuanţat. Biodegradarea are, se consideră, un aspect pasiv, derivat din existenţa substratului. Cît de pasiv poate fi substratul, tot atît de pasiv poate fi considerat şi procesul biodegradării sale.

Pentru un proces de biodegradare este esenţială diferenţa dintre cele două elemente. Aceste elemente sînt în realitate, laturi ale aceluiaşi proces şi ceea ce face din proces ceea ce este, este diferenţa dintre cele două valori şi nu cele două valori separate, în sine. Deci procesul biodegradării nu poate exista sub o anumită valoare a diferenţei de complexitate, energie informaţională etc. între cele două elemente. Cu cît diferenţa creşte, cresc şi: viteza procesului, randamentul căii principale (căci există şi reacţii secundare), frecvenţa procesului, importanţa, ponderea procesului în economia naturală a nivelului superior de organizare.

Dacă în privinţa agentului biodegradant problema se prezintă relativ simplu din punctul de vedere al originii, fiind obligatoriu ca agentul să fie un biosistem, nu tot astfel stau lucrurile în cazul substratului. De aici şi caracterul divers al procesului în cazul diferitelor perechi agent-substrat. În ordinea crescătoare a complexităţii lor, substraturile pot fi, inanimate (anorganice şi organice) şi biosisteme. Se impune precizarea că prin substrate inanimate se înţeleg substanţe sau sisteme de substanţe care pot fi de origine biogenă (resturi de biosisteme destructurate, de exemplu) sau abiogenă (lipide, nucleotide, porfirine etc. provenite din reacţii spontane, naturale, nu din vreun biosistem, de exemplu), dar un biosistem. Din punctul de vedere al substratului, procesul biodegradării admite următorul sens general al scăderii biodegradabilităţii datorită unui agent de o anumită putere dată: substanţă anorganică, substanţă organică, biosistem. Acesta este o regulă generală dar nu absolută (în sensul că unii factori specifici biosistemelor cum ar fi de exemplu poziţia taxonomică, pot provoca unele inversiuni în această serie a biodegradabilităţii). Poziţia taxonomică este unul dintre factorii cei mai caracteristici care intervin în stabilirea unei anumite valori a capacităţii biodegradative a unui anumit agent faţă de un anumit substrat. Din această cauză, acest element trebuie considerat cu multă atenţie, ignorarea lui implică pericolul unor evaluări eronate. O biotehnologie care se sprijină pe un proces biodegradativ insuficient caracterizat din punctul de vedere al poziţiei taxonomice a agentului de bioconversie este un eşec foarte costisitor. Şi nivelul eficienţei unei biotehnologii este, de fapt, reflectarea nivelului competenţei specialistului. Acesta este un punct critic dar şi avantajos, în care competenţa se converteşte în procente foarte ridicate de rentabi-

litate. Vorbind despre biodegradare ca proces de reducere a complexităţilor structurale şi considerînd chestiunea poziţiei taxonomice, este necesar să se precizeze sensul, mijloacele şi rezultatul acestui proces din punctul de vedere al agentului acestei bioconversii. Din acest motiv, bioreactoarele în care aceste procese sînt exploatate încep fără excepţie prin a modela procesele naturale. Rezultatul îl constituie, desigur, parametrii, dar nu aceasta contează şi în nici un caz nu constituie esenţa controlului. Controlul este rezultatul înţelegerii procesului, a ceea ce este semnificativ. Unul şi acelaşi substrat poate face obiectul acţiunii biodegradative a doi sau mai mulţi agenţi de bioconversie. Dialogul (în sensul de exploatare intelectuală şi practică) va fi posibil cu toţi dar în cea mai mare măsură cu cel mai evaluat. O poziţie taxonomică mai ridicată înseamnă performanţe AMC mai bune, o precizie mai mare a traseului procesului, o capacitate superioară de adaptare şi, implicit, posibilităţi de cooperare mai avansate cu mediul artificial (bioreactorul) şi, prin acesta, cu operatorul. Evident, o cooperare „pasivă", cum este rezistenţa substratului faţă de agent. Din acest punct de vedere, una din direcţiile foarte importante în care biotehnologia va progresa mult în domeniul exploatării proceselor biodegradative este aceea a agenţilor biotransformanţi, în perspectiva poziţiei lor taxonomice. O imagine a acestui viitor progres o dau culturile de ţesături. Asocierea unui taxon egal sau de ordin superior poate determina sporirea foarte însemnată a capacităţii biodegradative a unui anumit agent de biodegradare. De exemplu, fungii nu manifestă capacitatea de a distruge anumite roci (şi în general nu au capacitatea de a distruge roci). Asociaţia lor cu algele (evident tot microorganisme dar dotate cu capacităţi fotosintetice) cu formarea unei simbioze (cunoscută sub numele de licheni) duce la apariţia acestei capacităţi de biodegradare. În acest fel, conform legilor simbiozei, cei doi parteneri incapabili de a realiza cu mijloace individuale cucerirea unui mediu ajung împreună la exploatarea sa, reuşind un proces de biodegradare pe care îl subordonează direcţiei lor prioritare de dezvoltare — asimilarea. Acelaşi tip de simbioză, adică tot lichenii, pot furniza şi alte tipuri de exemple de procese biodegradarive. Substratul poate fi în cazul lor chiar unul organic, structurat sub forma unui biosistem de mare complexitate, bradul *(Abies alba)*, de exemplu, pe care îl atacă violent provocîndu-i, în multe situaţii moartea. Este vorba de lichenul mătreaţa bradului *(Usnea barbata)* care aduce pagube enorme fondului forestier. Acest lucru a făcut obiect de observaţie şi intensă preocupare de foarte timpuriu în ţara noastră, unde termenul fitonim este cunoscut din timpuri străvechi (~2000 ani). Singuri, nici fungii, nici algele nu sînt capabile de un asemenea efect catastrofal; împreună realizează unul dintre cele mai păgubitoare procese biodegradative cunoscute. Cumulul de competenţe fiziologice şi încrementii caracteristici de asociere ale acestora sînt, în prezent, insuficient exploatate, deşi cunoscute pentru agenţii de biodegradare. Studiul proceselor biodegradative are o istorie lungă, dar acest studiu va continua încă multă vreme de acum înainte. Acest lucru este cerut cu multă insistenţă atît de importanţa lui teoretică pentru multe domenii (biochimie, biotehnologie, biologie, rezistenţa materialelor, pesticide, etc.) cît şi de importanţa lui practică derivată atît din laturile pozitive (numeroasele sale aplicaţii) cît şi de cele negative (efectele sale economice nefavorabile). Multe din problemele aferente chiar şi numai definirii procesului dezvăluie goluri mai în cunoştinţele noastre, mobilizînd cunoaşterea umană spre noi asalturi asupra necunoscutului. Chiar şi numai simplul fapt de a recunoaşte printre multiplele tipuri de biodegradare existente biodegradarea spontană (necontrolată), biodegradarea controlată (sau controlabilă) şi biodegradarea provocată, ilustrează cele menţionate şi, totodată, permite înţelegerea amplitudinii fenomenului demonstrînd multiplicitatea punctelor de vedere din care poate fi privit. Desigur, există tendinţa generală de a face din biodegradare un fenomen dacă nu în întregime, controlabil, cel puţin unul în totalitate supravegheat şi înţeles. Asupra termenului se mai impun încă anumite precizări privind poziţia generală a elementelor sale constitutive. Dacă primul component (bio, de la *bios*= viaţă) nu comportă discuţii majore, cel de-al doilea (degradare) implică o anumită discuţie. În cazul de faţă, prin degradare (biodegradare) nu mai poate fi vorba de un asemenea sens, agentul degradant (agentul biodegradant, de fapt) fiind unul dintre elementele cele mai evoluate ale materiei, căci materia vie reprezintă produsul celei mai ridicate trepte de evoluţie a materiei cunoscute. Spre deosebire de alte procese degradative (degradare mecanică, degradare chimică etc.), biodegradarea apare ca un proces cu legi proprii caracteristice şi nu ca un proces aleator, căruia cauzele i se observă rar şi care nu are un sens bine definit. Chiar şi în situaţiile în care biodegradarea îmbracă forme nedorite, cum este cazul biodeteriorării unor materiale, se recunoaşte procesului un statut de fenomen orientat şi de aceea admite corectivele respective. Este imprudent, pe de altă parte, să se exagereze cu ideea caracterului, sensului destructiv al procesului biodegradării; biodegradarea constituie, totuşi, un mijloc de transformare şi de circulaţie a materiei în natură (şi nu numai a materiei). Cunoaşterea fluxului acesta al materiei, energiei şi informaţiei pe care îl realizează biodegradarea constituie un argument suficient în favoarea considerării precaute a tendinţei de a vedea în biodegradare o expresie a distrugerii. Practica biodegradării controlate s-a dovedit, de multă vreme, una dintre posibilităţile cele mai accesibile şi eficiente de îmbunătăţire a unor situaţii economice precare. Este cazul unor biotehnologii integrate, prin a căror practicare s-au realizat avantaje economice spectaculoase. Acestea au dezvăluit atît complexitatea procesului cît şi rezervele sale încă mari, dar au subliniat şi marea sa complexitate, implicit necesitatea studierii sale în profunzime. Anumite domenii ale biodegradării, de fapt părţi ale biotehnologiei, au vîrste care se măsoară nu cu anii ci cu zecile de ani, mobilizează forţe de cercetare imense, aduc rezultate, dar încă nu pe cele aşteptate. O asemenea situaţie o constituie de exemplu biodegradarea celulozei sau hidroliza enzimatică a celulozei. Cercetători din S.U.A., Japonia, Canada, R.F.G. şi Finlanda desfăşoară de mulţi ani cercetări în acest domeniu, obţinînd abia rezultate bune şi aşteaptă rezultate foarte bune. Este o situaţie care ilustrează foarte bine importanţa biodegradării pentru viitorul biotehnologiei.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Predicţia punctelor de rouă ale amestecurilor semicontinue de gaz natural şi petrol. I. Caracterizarea prin utilizarea unui număr efectiv de carbon şi predicţii de soluţie ideală. Se utilizează numărul efectiv de carbon (ECN) ca variabilă de distribuţie într-o funcţie de distribuţie gama pentru a caracteriza amestecuri de gaz natural şi petrol conţinînd mai multe componente. ECN oferă avantajul, faţă de variabilele mai convenţionale de distribuţie continuă, de a putea face distincţie între izomeri. Funcţia rezultată este combinată cu o teorie de soluţie ideală pentru a dezvolta o metodă simplă de a prezice punctele de rouă ale condensatelor de gaz natural. Metoda simplă este comparată cu ecuaţia modificată de abordare de stare a lui Cotterman et al. şi, cu toate că este mai puţin precisă în predicţiile sale, se arată că dă rezultate surprinzător de bune. Întrucît metoda nu implică iteraţii de densităţi, problemele de stabilitate şi de convergenţă sînt reduse la minim şi metoda poate fi utilizată ca o primă aproximare în multe cazuri.

II. Calcule de soluţie neideală. Metoda simplă din prima parte este extinsă în partea a doua pentru a ţine cont de neidealităţile fazelor de vapori şi lichid. Noua abordare modificată utilizează extinderea ecuaţiei viriale şi a teoriei soluţiei regulate la amestecuri continue. Nu sînt necesari parametri ajustabili, iar predicţiile sînt comparabile cu cele ale unei ecuaţii de metodă de stare. În continuare, se prezintă corelaţii pentru densitatea de lichid, factorul acentric şi parametrii de solubilitate ai fluidelor nepolare ca funcţii ale numărului efectiv de carbon.

WILLMAN, B. şi TEJA, A.S., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 5, mai 1987, p. 948—952 şi 953—957.

A.W.

Variaţia coeficientului de difuziune al electroliţilor tari. În publicaţii anterioare s-a arătat că expresiile lui K din teoria Debye-Hückel a electroliţilor tari necesită modificări. K modificat, K_m, include „diametrul ionic efectiv" şi o constantă a, variaţia sa cu concentraţia electrolitului urmînd relaţia rădăcinii cubice. Prin introducerea lui K_m şi efectului hidratării ionice asupra coeficientului de activitate în partea termodinamică a ecuaţiei Onsager şi Fuoss, au fost deduse ecuaţiile pentru coeficientul de difuziune D, conţinînd termeni cu concentraţia la puterea întîia şi rădăcina cubică. Ecuaţiile au fost supuse testării folosind date disponibile în literatură pentru mai mulţi electroliţi 1:1 şi 2:1 şi s-au găsit satisfăcătoare la concentraţii pînă la 0,1 M.

GHOSH, B. N., J. Indian Chem. Soc., 62, nr. 11, noiem. 1985, p. 855—859.

T.S.

Cercetări cu privire la microstructură, prin măsurători de fizisorbţie pe solide poroase. La dezvoltarea şi caracterizarea catalizatorilor, un rol important revine determinării suprafeţei disponibile reacţiei în cauză, cum şi altor parametri legaţi de problemă. Contribuţia cea mai mare la suprafaţa unui solid poros o are aşa-numita suprafaţă interioară, adică suprafaţa porilor de diferite mărimi, în timp ce suprafaţa exterioară (suprafaţa particulelor) este în general neglijabilă. Pentru a putea aprecia în prealabil dacă la reacţii trebuie să se ţină seamă de o imbibiţie datorită difuziunii prin pori (difuziune Knudsen), sînt necesare şi cunoştinţe referitoare la repartiţia razelor porilor. Dintre metodele folosite la determinarea microstructurii unor solide, măsurătorile de fizisorbţie sînt cele mai răspîndite. Baza tuturor cercetărilor cu privire la microstructuri, prin fizisorbţie, sînt datele unor izoterme de sorbţie, care se obţin prin măsurători de sorbţie de un anumit solid. În articol se discută modalitatea de stabilire a izotermelor de sorbţie şi aparaturile pentru măsurarea acestora. Atenţie este acordată evaluării izotermelor de sorbţie. Se discută evaluarea microporozităţii, acţiunea microporozităţii asupra determinării suprafeţei interioare şi calcularea repartiţiei razelor porilor din date de sorbţie (atît pentru domeniul mezoporilor, cît şi pentru domeniul microporilor). Pentru o analiză completă a structurii porilor sînt necesare procedee de calcul, uneori destul de complexe, ceea ce poate fi simplificată prin folosire de computer. În acest scop, autorii au dezvoltat un vast pachet de programe, care conţin teoriile de evaluare menţionate în articol şi altele în plus. Cu acest sistem de programe a fost realizată şi majoritatea figurilor din articol.

SEIFERT, J. şi EMIG, G., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 6, iun. 1987, p. 475—484.

E.B.

Cu privire la modelarea adsorbţiei concurate a două substanţe organice dizolvate în apă pe cărbune activ în pat fix. Într-o lucrare precedentă, autorii au calculat, cu un model de difuziune superficială, curbele de străpungere experimentale ale fenolului şi indolului pe diferiţi cărbuni activi. În prezenta lucrare, ei discută influenţa reciprocă a acestor două componente în amestec. Cercetările experimentale au fost efectuate cu diferite raporturi de concentraţii ale fenolului şi indolului. Modelarea matematică a curbelor de străpungere a fost făcută cu modelul dinamicii la echilibru, cît şi cu două modele de difuziune fără, respectiv cu coeficienţi de difuzune încrucişată. S-a constatat că: cu modelul dinamicii la echilibru, curbele de străpungere pot fi redate calitativ în mod satisfăcător; modelul difuziunii superficiale, care foloseşte coeficienţii de difuziune ale componentelor în parte, îmbunătăţeşte adaptarea, dar conduce la devieri sistematice de la curbele exprimentale; modelul de difuziune superficială care descrie influenţarea reciprocă a componentelor, cu ajutorul coeficienţilor de difuziune încrucişată, permite o reproducere bună a experimentelor. Coeficienţii de difuziune principali, determinaţi prin adaptare optică la curbele măsurate se deosebesc de coeficienţii componentelor în parte şi manifestă, ca şi aceştia o dependenţă de concentraţie. Cea mai bună adaptare se realizează prin varierea tuturor raporturilor D_{sic}/R_p^2, unde D_{sic} reprezintă coeficientul de difuziune, iar R_p — raza particulelor de cărbune.

RESCHKE, G., SEIDEL, A., GELBIN, D., KLUGE, G. şi NAGEL, G., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 6, iun. 1987, p. 254—257.

E.B.

Cinematica şi mecanismul de oxidare a metilizopropilcetonei cu N-bromacetamidă în mediu acid. S-a studiat cinetica de oxidare a metilizopropilcetonei (MIC) în mediu de acid percloric, în prezenţa acetatului mercuric, utilizînd N-bromacetamidă (NBA) ca oxidant, în domeniul de temperaturi 25—45°C. S-a constatat că ordinul de reacţie în raport cu NBA este zero, iar faţă de MIC şi H^+ este unu. S-a observat efectul de zero al acetamidei şi acetatului mercuric şi efectul negativ al constantei dielectrice. S-a presupus un mecanism de reacţie în acord cu rezultatele experimentale, în care s-a sugerat că oxidarea cu NBA în mediu acid se face prin forma enolică a cetonei. S-a calculat variaţia parametrilor de activare şi s-au identificat acizii formic şi izobutiric ca produse secundare ale reacţiei.

SINGH, B. şi SHRIVASTAV, R., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 8, aug. 1986, p. 735—737.

T.S.

Leşierea oxidantă a blendei cu ajutorul unei soluţii de sulfat feric, în prezenţa unei solvent organic pentru recuperarea sulfatului. Dintre procesele extractive, leşierea mineralelor sulfuroase cu soluţii oxidante prezintă un interes particular, constituind un tratament adecvat nu numai mineralelor cu conţinut ridicat de metal, ci şi reziduurilor minero-metalurgice de natură sulfuroasă. Ea prezintă interes şi pentru viitor prin posibilitatea de a exploata resurse minerale mai sărace şi de a fi aplicată şi la minerale mixte şi/sau complexe pentru care metodele de extracţie tradiţionale s-au dovedit mai puţin eficace sau economic mai puţin convenabile. În cursul unui studiu mai vast orientat asupra unor procese hidrometalurgice, în vederea recuperării sulfului în formă elementară, autorii au dezvoltat un procedeu original de leşiere a sulfurilor metalice în prezenţa unui solvent organic al sulfului produs în cursul reacţiei. Scopul prezentei lucrări a fost caracterizarea mecanismului cinetic al leşierii sulfurilor naturale de zinc şi determinarea dependenţei vitezei de dizolvare de concentraţia ionilor ferici prezenţi în soluţie şi de temperatură. Mineralele utilizate au fost două blende cu conţinut ridicat de sulf (circa 30%). Ca agent oxidant s-a folosit o

soluție apoasă de sulfat feric, ușor de recuperat după tratament. Sulful produs a fost extras în cursul reacției, cu ajutorul tetraclorurii de carbon, formînd o fază nemiscibilă cu soluția de sulfat. Pe baza datelor experimentale obținute la leșierea oxidativă a blendelor, s-a propus un mecanism cinetic al reacției. Dintre modelele cinetice examinate, modelul adoptat a fost cel al nucleului nereactant. A fost determinat timpul de conversie totală pentru fiecare pereche de parametri (concentrația soluției de leșiere și temperatură) și au fost estimați, pentru cele două probe de blendă, ordinul de reacție, valoarea energiei de activare și termenul preexponențial al lui Arrhenius. Vitezele de reacții obținute au fost mari și comparabile cu cele obținute de autori într-o lucrare precedentă în care s-a dezvoltat procedeul pe baza unei sulfuri de zinc artificiale, de puritate înaltă. Modelul cinetic definit este în cazul prezent mai simplu decît cel adoptat în lucrarea precedentă.

LAVECCHIA, R., POCHETTI, F. și TORO, L., Chem. Ind. (Milano), **69**, nr. 6, iun. 1987, p. 87—90.

E.B.

Polimerizarea cationică a N-vinilcarbazolului de ioni ai metalelor tranziționale (3d) depuși pe site moleculare 13 X. S-a studiat polimerizarea N-vinilcarbazolului pe site moleculare 13 X modificate cu 5 ioni diferiți de metale tranziționale (Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} și Zn^{2+}). Reactivitatea are tendința de a scădea în ordinea Mn ≈ Cu > Co > Zn > Ni. Energia de activare scade cu micșorarea *p*H-ului soluției de schimb pentru fiecare sistem. Masele moleculare sînt în mod caracteristic mari, cu o distribuție a masei moleculare mai mare decît 3. Caracteristicile observate ale polimerizării au fost explicate în termenii unui mecanism de inițiere dual, implicînd (I) centrul ionului metalului tranzițional și (II) centrele proton care sînt generate în timpul procesului de schimb cu ionul metalic.

BANERJEE., M., BISWAS, M. și MAITI, M., J. Indian Chem. Soc., **62**, nr. 11, noiem. 1985, p. 847—850.

T.S.

Modelarea matematică a hidrocracării n-alcanilor. Prin combinarea diferitelor materii prime și catalizatori, hidrocracarea prezintă față de cracarea catalitică o mare flexibilitate, pe lîngă alte avantaje. Desfășurarea hidrocracării *n*-alcanilor depinde puternic de condițiile procesului și tipul catalizatorului. În general se folosesc catalizatori bifuncționali cu un anumit raport hidrogenare/dehidrogenare față de componente acide. În prezent se folosesc preponderent catalizatori cu conținut de zeolit. Autorii au cercetat cinetica hidrocracării *n*-alcanilor (C_7H_{16} — $C_{11}H_{24}$) cu scopul de a găsi metode pentru calcularea randamentelor în produse de cracare. Cercetările au fost efectuate într-un reactor integral, în condiții izoterme, la presiune de 4 MPa. Raportul gaz-lichid a fost 1000:1, iar încărcarea catalizatorului a fost 1 — 3 l/(l·h). Temperatura de reacție a variat în domeniul 350—400°C. Componentele active ale catalizatorului zeolitic au fost Re — Ni. În domeniul de concentrații interesant pentru tehnică, datorită excesului de hidrogen, atît reacția brută, cît și reacțiile parțiale pot fi descrise bine ca reacții de ordinul unu. După determinarea parametrilor cinetici prin procedeul regresiei neliniare, a urmat alegerea modelelor, folosindu-se în acest scop atît considerații fizico-chimice cu privire la mecanismul procesului, cît și criterii statistice. Dintre diferitele modele selecționate, cel mai corespunzător s-a dovedit modelul în care hidroizomerizarea precede cracarea parafinelor inițiale la produse de cracare izoparafinice. Valorile experimentale și cele calculate ale repartiției produselor de cracare a parafinelor inițiale, în condițiile corespunzătoare de hidrocracare, prezintă o bună concordanță. Repartiția produselor de cracare poate fi calculată ca funcție a variabilelor de proces. Valorile constantelor de viteză pentru diferitele reacții de cracare cu formare de produse de cracare izo- și *n*-parafinice pot fi descrise de asemenea printr-o repartiție normală, în funcție de numărul atomilor de carbon.

HOFFMANN, J., PETZOLD, E. și FLOCK, W., Chem. Tech. (Leipzig), **39** nr. 6, iun. 1987, p. 240—245.

E.B.

Studii privind otrăvirea cu metale și rezistența la metale a catalizatorilor zeolitici de cracare. S-au studiat efectele otrăvurilor cu unele metale (Ni, V) asupra catalizatorilor zeolitici de cracare cu scopul elaborării unei metode pentru determinarea rezistenței inerente la metale a diferitelor compoziții de catalizatori. Rezistența la metale a fost evaluată prin determinarea activității și selectivității atît înainte cît și după un procedeu sintetic de otrăvire, așa încît să se poată calcula „randamentele contaminate", adică excesul de cocs și de hidrogen produs de metale în curcul cracării. După compararea mai multor metode, cea aleasă implică impregnarea catalizatorilor, dezactivați cu abur, cu o motorină dopată cu naftenați de metale, urmată de cracarea la temperaturi ridicate și regenerare. Cu ajutorul acestei metode s-a constatat că randamentele contaminante sînt dependente de puterea 1/2 a conținutului de metal, că Ni și V nu acționează sinergistic și că, deși Ni produce de 3—4 ori mai mult hidrogen decît o cantitate echivalentă de V, cele două metale sînt la fel de active în ce privește formarea de cocs.

CHESTER, A. W., Ind. Eng. Chem. Res., **26** nr. 5, mai 1987, p. 863—869.

A.W.

Cracarea catalitică a alcanilor pe zeoliți cu pori mari și raportul SiO_2/Al_2O_3 ridicat, în prezență de compuși bazici de azot. Influența structurii și a compoziției catalizatorului în activitate și selectivitate. S-a studiat influența naturii și cantității moleculelor organice bazice, conținînd azot (piridină, 2,6-dimetilpiridină și chinolină) în materialul alimentat asupra activității și selectivității unei serii de zeoliți y ultrastabili în cursul cracării n-heptanului. Se descriu efectul raportului SiO_2/Al_2O_3 din rețea și al procedeului de dezaluminare asupra rezistenței zeolitului y la dezactivare, iar rezultatele sînt comparate cu cele obținute cu alți zeoliți, cum sînt zeolitul Beta și H-ZSM-5. Observațiile au fost extrapolate la o cracare de motorină și se prevede, că selectivitatea la benzină și RON descresc odată cu creșterea conținutului de azot în materialul alimentat și a afinității de protoni a otrăvurilor.

CORMA, A., FORNÉS, V., MONTON, J. B. și ORCHILIÉS, A. V., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 5, mai 1987, p. 882—886.

A.W.

Măsurarea rezistenței mecanice radiale ale particulelor de catalizator. Folosind pentru testare trei tipuri de catalizator, s-a experimentat o nouă metodologie pentru determinarea rezistenței mecanice radiale a particulelor de catalizator, caracteristică care s-a dovedit a fi fundamentală pentru stabilirea duratei de viață a catalizatorilor. Din graficele experimentale rezultă corelația dintre rezistența mecanică radială a particulelor și comportarea în exploatare a catalizatorilor respectivi.

SLADKY, P., STULIKOVA, I., VESELY, V. și VOSTRY, P., Chem. Proum. **37(62)** nr. 6, iun. 1987, p. 298—300.

G.G.

Aparatura pentru determinarea duratei de viață a catalizatorilor eterogeni. A fost construită și verificată experimental o nouă aparatură pentru determinarea duratei de viață a catalizatorilor industriali eterogeni. Pentru testarea catalizatorului se adaptează unul dintre tuburile umplute cu catalizator ale reactorului industrial (se dă schema de adaptare). Construcția propusă permite urmărirea periodică a comportării probei de catalizator fără întreruperea funcționării reactorului. Metoda a fost verificată cu rezultate bune pe mostre de catalizator utilizat în procesul de oxidare a propenei.

MARTINEC, A. și HAVLICEK, W., Chem. Prům., **37(62)**, nr. 6, iun. 1986, p. 303—305.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Stabilitatea soluţiei de acid *p*-aminosalicilic. Avînd în vedere că acidul *p*-aminosalicilic (PAS), medicament antituberculos frecvent utilizat, se degradează într-o serie de solvenţi la administrare perfuzională, descompunîndu-se într-un compus toxic (*m*-aminofenol) MAP), administrarea sa perfuzională este limitată. În scopul controlului purităţii acidului *p*-aminosalicilic, recent, s-a pus la punct o metodă analitică care permite determinarea simultană de PAS şi MAP în forma farmaceutică. Metoda, bazată pe spectrofotometrie în UV, a pus în evidenţă că degradarea produsului este maximă în apă, scăzînd pe măsura creşterii polarităţii solventului. În apă pură, conţinutul (în special PAS) scade cu aproximativ 2% după trei luni, în N,N-dimetilacetamidă, la 15°C. În tetrametiluree după un timp analog, degradarea este practic nulă. Pentru a se obţine un sistem de control cu un maxim de reproductibilitate s-a studiat influenţa *p*H-ului asupra absorbanţei PAS şi MAP. De asemenea, s-a analizat influenţa prezenţei diferiţilor solvenţi în soluţia analizată, constatîndu-se că determinarea de PAS, la o anumită lungime de undă, nu este influenţată de prezenţa MAP. Controlul degradării s-a efectuat paralel la o serie de soluţii, constatîndu-se că în toate cazurile soluţia s-a menţinut stabilă pe perioada de control, la o temperatură de 15 ± 0,5°C.

VETUSCHI, C. şi RAGNO, G., Boll. Chem. Farm., **125**, nr. 11, noiem., 1986, p. 373—378.

M.M.

Determinarea cărbunelui din uleiurile combustibile prin termogravimetrie. Analiza termogravimetrică (TG) a microprobelor de produse petroliere poate da un rezultat rapid al conţinutului de cocs rezidual. Această tehnică a fost aplicată cu succes într-o nacelă de sticlă, pentru determinarea tendinţei de formare a cocsului în uleiurile combustibile. Se prezintă comparativ datele obţinute pentru diferite probe de uleiuri potrivit ASTM D 189 şi cu un analizor termogravimetric. Se stabileşte că rezultatele obţinute prin metoda termogravimetrică sînt aceleaşi cu cele de la determinarea Conradson a cocsului.

CARDILLO, P. şi GALTIERI, A., Riv. dei Comb., **61**, nr. 1, ian. 1987, p. 1—5.

T.S.

Estimarea punctelor de inflamabilitate a unor amestecuri de fracţiuni petroliere şi gudron de cărbune. Este prezentată o metodă empirică adecvată pentru estimarea punctelor de inflamabilitate a mestecurilor binare de fracţiuni petroliere şi gudron de cărbune. Această metodă necesită cunoaşterea punctelor de inflamabilitate a componentelor şi compoziţia acestora în amestec. Acurateţea estimării poate fi îmbunătăţită dacă se cunoaşte punctul de inflamabilitate la o concentraţie dată. Metoda propusă dă rezultate mai bune decît alte metode citate de literatura de specialitate.

BALOG, L. şi KASA, Z., Hung. J. Ind. Chem., **14**, nr. 3, 1986, p. 337—243

T.S.

O nouă metodă semicantitativă pentru determinarea concentraţiei acidului cianhidric în aer. O nouă metodă rapidă, semicantitativă, pentru determinarea concentraţiei HCN în aer, se bazează pe reacţia de culoare a H-nitrobenzaldehidei, în mediul slab alcalin, cu ionii CN^-. În prezenţa ionilor CN^-, are loc o reacţie de condensare aciloinică, însoţită de apariţia unei colorauţii caracteristice, care variază în funcţie de concentraţia HCN de la roz palid pînă la roşu-violet intens. Pentru detectarea HCN au fost confecţionate creioane din sulfat de bariu sau tubuşoare umplute cu silicagel, ambele substanţe fiind impregnate în prealabil cu 4-nitrobenzaldehidă. Sensibilitatea metodei merge pînă la 1 μg HCN/l aer.

KRATOCHWIL, V., Chem. Prum., *37(62)* nr. 5, mai 1987, p. 265—267

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cu privire la transformarea unor materii prime primare şi secundare, solide, în produse cu conţinut de zeolit. V. Cu privire la influenţa germenilor de cristalizare asupra formării zeolitului A. Natura autocatalitică a cristalizării zeoliţilor, adică mărirea vitezei de formare odată cu produsul cristalin rezultat, permite, ca prin adaos de germeni de cristalizare, să se scurteze perioada de incubaţie şi să se accelereze procesul de formare a zeolitului. Concepţiile cu privire la influenţa adaosului de germeni asupra cristalizării zeolitului A din materii prime solide sînt neconcordante, iar despre mecanismul acestei reacţii se cunoaşte foarte puţin. Autorii au urmărit influenţa germenilor asupra transformării metacaolinului în zeolit A, ca materii prime folosind un metacaolin şi o cenuşă de pe filtru de la o centrală energetică. Ei au constatat că un adaos de germeni de zeolit de tip A are un efect accelerant asupra sintezei zeolitului A din metacaolin şi leşie de sodiu, pe cînd adaosul altor tipuri de zeolit, cum este zeolitul P sau hidroxilsodalit, nu influenţează menţionabil desfăşurarea reacţiei, în aceleaşi condiţii; formarea zeolitului A fiind favorizată cinetic, nu are loc formarea unui alt tip de zeolit. În timp ce la folosirea metacaolinului s-a observat influenţa zeolitului A numai asupra vitezei de reacţie, la formarea zeolitului A din cenuşa de pe filtru şi leşie de sodiu, tipul germenilor influenţează şi compoziţia fazică a produsului de reacţie. Pe cînd un adaos de germeni de zeolit A accelerează formarea zeolitului A, folosirea de zeolit P sau hidroxilsodalit ca germeni, în aceleaşi condiţii de reacţie, cauzează o suprimare a sintezei de zeolit A, formîndu-se zeolit P ca fază unică. Adaosul de germeni de zeolit A conduce la formarea de zeolit A, sub orice solicitare mecanică, pe cînd adaosul de zeolit P sau hidroxil-sodalit, în aceleaşi condiţii de reacţie, dar sub solicitări mecanice mici, conduce la o suprimare a formării de zeolit A şi o favorizare a formării de zeolit P, iar la solicitări mecanice mari, la formarea concomitentă de zeolit A şi zeolit P. La sinteze la marginea cîmpului de sinteză a unui tip de zeolit este favorizat acel tip de zeolit al cărui germeni au fost adăugaţi. În centrul cîmpului de sinteză a unui tip de zeolit, germeni ai ai unui alt tip de zeolit nu împiedică formarea zeolitului de tip corespunzător.

BERGK, K.—H., PORSCH, M. şi WOLFF, F., Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 6, iun. 1987, p. 251—253.

E.B.

Sinteza şi caracterizarea zeoliţilor de tip ZSM-39. S-au utilizat XED, SEM, EDX, analiză termică şi tehnici RMN în stare solidă şi lichidă multinucleară pentru a caracteriza fazele intermediare obţinute în cursul sintezei zeolitului ZSM-39. Acesta din urmă cristalizează la 160°C dintr-un hidrogel de alumosilicat avînd compoziţia 0,244 $Na_2O \cdot 0{,}00251\ Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 0{,}184\ H_2SO_4 \cdot 0{,}549\ Me_4NCl \cdot 1{,}36\ n PrNH_2 \cdot 56{,}12\ H_2O$. Variaţia cristalinităţii XRD cu timpul de cristalizare arată o curbă sigmoidală clasică. Tehnicile ^{23}Na-, ^{27}Al- şi ^{29}Si-RMN în stare solidă permit determinarea speciilor purtînd Na, Al şi Si încorporate progresiv în reţeaua de zeolit. ^{13}C-RMN în stare solidă combinată cu date termogravimetrice au arătat că ionii de tetrametilamoniu (Me_4N^+) prezenţi în gelul iniţial sînt transformaţi în trimetilamină (Me_3N) în timpul cristalizării. În esenţă, entităţi de trimetilamină intră în cavităţile zeolitului, în timp ce ionii de Me_4N^+ sînt doar puţin încorporaţi în aceleaşi cavităţi. Ocluzia progresivă a borului (provenind din autoclavele de Pyrex) în punctele tetraedrice ale reţelei de ZSM-39 a fost pusă în evidenţă şi măsurată prin spectroscopie ^{11}B-RMN în stare solidă.

DEWAELE, N., VANHAELE, Y., BODART, Ph., GABELICA, Z. şi NAGY, J. B., Acta Chim. Hung., **124** nr. 1, ian.-febr. 1987, p. 93—108.

A.W.

Structura, proprietăţile şi utilizările heteropolicompuşilor. Articolul dă o trecere în revistă a domeniului compuşilor heteropolianionici, dintre care primii au fost descrişi încă în 1826 de Berzelius, şi al compuşilor heteropolicationici, care au fost preparaţi abia recent. Există o similitudine evidentă între aceste două clase de compuşi, cu toate că heteropolianionii sînt formaţi de metalele de tranziţie din subgrupele 6 şi 5 (Mo, W, V, Nb, Ta), în timp ce în heteropolicationi, drept poliatom funcţionează aluminiul (din grupa III principală). Capitolul introductiv prezintă un scurt istoric; capitolele următoare descriu metode sintetice, interrelaţii structurale şi utilizări ale acestor două clase de compuşi. Numărul de coordinaţie al heteroatomului faţă de oxigen a fost ales drept criteriu de clasificare a heteropolianionilor. Aceasta permite scoaterea în evidenţă a relaţiilor structurale strînse, existente între complecşii anionici şi cationici.

LUNK, H.—J. şi SCHÖNHERR, S., Z. Chem., **27**, nr. 5, mai 1987, p. 157—170.

A.W.

Extracţia molibdenului cu alamină 336 şi DEHPA. S-a studiat extracţia molibdenului din soluţii apoase de sulfat cu Alamină 336 şi acid di-2-etilhexilfosforic (DEHPA) în petrol lampant în domeniul de concentraţii ale molibdenului de 1—10 ppm. Extracţia cu Alamină 336 este foarte eficientă la *p*H scăzut, la care aceasta nu depinde de raportul fază organică / fază apoasă. Extracţia cu DEHPA a fost condusă în domeniul de *p*H = 3—4. Eficienţa extracţiei creşte pînă la o valoare a raportului fază organică / fază apoasă de 1,5.

COCA, J., MORIS, N. A. şi DIEZ, F. V., Hung. J. Ind. Chem. **14**, nr. 4, 1986, p. 493—500.

T.S.

CHIMIE ORGANICĂ

Rezultate şi perspective în sinteza oligozaharidelor. II. Sinteza 1,2-cis-glicozidelor. Sinteza 1,2-*cis*-oligozaharidelor este un procedeu de o importanţă fundamentală atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic. Numeroase antibiotice, oligozaharidele glicoconjugatelor în seria D-glico şi D-galacto au structura bazată pe legătura d-glicozidică, iar în seria D-mano şi L-ramno pe configuraţia β. Procedeul bazat pe aşa-numita anomerizare in situ permite obţinerea primelor două tipuri, iar metoda de glicozilare bazată pe cataliza eterogenă permite sinteza celor din urmă. În articol sînt prezentate sistemele de catalizatori care influenţează stereoselectivitatea formării de glicozil, pe baza a numeroase exemple din literatură şi a rezultatelor proprii ale autorilor.

FUGEDI, P. şi LIPTAK, A., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 6, iun. 1987, p. 226—238.

A.W.

Sinteza şi activitatea antitumorală a triazoliu-bis (triazol) tetraclororutenat (III) şi bistriazoliu-triazolpentaclororutenat (III). Dintr-o nouă clasă de compuşi de ruteniu heterociclici, solubili în apă, inhibitori tumorali, s-au sintetizat doi derivaţi: triazoliu-bis (triazol)tetraclororutenat(III), $TrH(RuTr_2Cl_4)$ şi bistriazoliu-triazolpentaclororutenat(III), $(TrH)_2(RuTrCl_4)$. Baza sintezei primului compus a constituit-o triclorura de ruteniu care s-a dizolvat într-un amestec de apă şi etanol şi s-a refluxat două ore. După evaporare pînă la 10 ml, soluţia s-a adăugat la o suspensie de 1, 2, 4-triazol în HCl, 8N, s-a agitat cîteva minute şi s-a lăsat o zi la temperatura camerei. Substanţa, depusă sub formă de ace brun roşcat, s-a filtrat, s-a spălat cu apă/etanol şi s-au uscat în vid. Pentru obţinerea celui de al doilea compus s-a folosit acelaşi compus de bază (triclorura de ruteniu) care s-a dizolvat într-un amestec identic de apă/etanol şi s-a refluxat două ore. După evaporare pînă la un volum de 10 ml, soluţia s-a adăugat rapid la 1, 2, 4-triazol dizolvat în HCl 6N. Soluţia obţinută s-a încălzit pînă la 65°C şi după un repaos de 15 ore, la temperatura camerei, cristalele depuse, colorate, s-au filtrat şi s-au spălat cu apă/etanol. Activitatea antitumorală s-a testat biologic prin testul Kruskal-Wallis, constatîndu-se că cei doi complecşi de ruteniu, în care heterociclul este triazol, au o activitate cu puţin sub nivelul activităţii compuşilor în care respectivul ciclu este imidazolic.

KEPPLER, B. K., BALZER, W. şi SEIFRIED, V., Arzneim. Forsch/Drug. Res., 37, nr. 7, iul. 1987, p. 770—771.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Ingineria proceselor energetice. Ingineria energiei se ocupă cu transformarea unor forme de energie de la entalpia reacţiilor chimice sau energia nucleară, prin intermediul căldurii, în energie mecanică sau electrică sau numai în căldura necesară proceselor de transformări de substanţe sau de temperări de spaţii. Scopul ei este efectuarea, pe scară inudstrială, a unor procese care urmăresc o modificare a structurilor interne, şi prin aceasta şi a proprietăţilor fizice şi chimice, ale substanţelor în cauză. Deşi ingineria proceselor şi ingineria energiei au lucrat totdeauna strîns laolaltă, cerinţele din ce în ce mai accentuate cu privire la protecţia mediului înconjurător şi la folosirea cît mai economică a suporturilor de energie necesită cunoştinţe şi concepţii cît mai ingenereşti în legătură cu ingineria energiei. Ingineria energiei are ca sarcini principale: pregătirea suporturilor de energie, transformarea energiei; stocarea şi transportul energiei; dezafectarea. În articol se discută posibilităţile şi necesităţile crescînde în ceea ce priveşte cooperarea dintre ingineria proceselor şi ingineria energiei. În afară de exemple date pentru aceste aspecte, sînt discutate cîteva exemple de noi domenii de cooperare, în plină dezvoltare, legate de: purificarea gazelor de ardere, tehnologia arderii, înnobilarea cărbunilor, reprelucrarea combustibililor nucleari, tehnologia hidrogenului etc. Se face o încercare de sistematizare a unor noi domenii de cooperare.

MAYINGER, F., Chem. Ing. Tech., **59**, nr. 7, iul. 1987, p. 535—543.

E.B.

Fenomene wake în urma unor particule solide şi fluide. Se ştie că particule solide, picături şi bule, care se mişcă într-o fază fluidă continuă, pot „antrena" un anumit volum al fazei continue. Acest domeniu antrenat după o particulă are alte proprietăţi hidrodinamice decît cel vecin lui; în literatura engleză el este numit „wake". Deşi fenomenul wake a fost cercetat de mulţi ani şi considerat un efect elementar esenţial de fluotehnică, de abia în ultimii ani cîteva publicaţii au accentuat marea lui însemnătate atît pentru hidrodinamică, cît şi pentru transferul de masă şi căldură în sisteme de dispersie în două faze. În articol este prezentat şi analizat critic stadiul actual al cunoştinţelor cu privire la fenomenele wake, adăugîndu-se şi rezultate proprii ale autorilor. Sînt reliefate cercetările cu privire la caracterul, structura şi geometria wake-urilor în urma unor particule solide, pictărui şi bule. Ca alte aspecte, mai puţin investigate pînă în prezent, se discută: repartiţia vitezei în domeniul wake-ului; frecvenţa de desprindere a wake-ului; rolul wake-ului la dinamica mişcării bulelor; fenomene wake în norul de particule.

WASOWSKI T. şi BLASS, E., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 7, iul. 1987, p. 544—555.

E.B.

Calculul profilului de concentraţie dintr-un reactor tubular prin funcţia Spline, pentru o reacţie reversibilă de ordinul doi. Utilizînd modelul de dispersie axială, autorii au utilizat cu succes, în lucrări anterioare funcţiile Spline de gradul trei cu o singură variabilă pentru calculul profilului de concentraţie stabilit într-o coloană de extracţie şi într-un reactor tubular. În prezentul articol ei prezintă o nouă utilizare a acestui model, examinînd acţiunea exercitată de parametrii modelului (numărul Peclet, numărul Damköhler, raportul molar de alimentare, precum şi constanta de echilibru de reacţie) asupra profilului de concentraţie stabilit în reactorul tubular, în cazul unei reacţii reversibile de ordinul doi. Calculele au fost efectuate la un calculator TPA 1140. În afară de importanţa pentru ingineria chimică a rezultatelor prezentate, metoda utilizată poate fi folosită în general pentru rezolvarea ecuaţiilor respectiv a sistemelor de ecuaţii diferenţiale de ordinul doi, nelineare, în toate acele cazuri cînd în locul condiţiilor iniţiale sînt date condiţii de limită.

HUNEK, J., SAWINSKY, J., şi HUNEK-KOLLAR, K. Magy. Kém. Lapja. **42**, nr. 6, iun. 1987, p. 201—205.

A.W

Hidrodinamica contactoarelor cu pat turbulent. I. Regimuri de lucru şi reţenţie de lichid. S-a studiat hidrodinamica unui contactor cu trei faze în pat turbulent, cu o curgere în contracurent a gazului şi lichidului, şi s-a comparat performanţa sa cu cea a unei coloane cu umplutură utilizînd un set consistent de date. Primul articol din serie tratează regimurile de lucru şi reţenţia de lichid într-un pat cu particule sferice. Au fost studiate două tipuri de operaţie în pat fluidizat şi operaţie în pat cu umplutură convenţională şi sînt date criterii pentru identificarea fiecărui regim. Se relatează corelaţii pentru reţenţia de lichid, în fiecare regim.

II. Căderea de presiune, dilatarea patului şi viteza minimă de fluidizare. Se prezintă corelaţii pentru căderea de presiune, dilatarea patului şi viteza minimă de fluidizare în contactoare cu pat turbulent. Se arată importanţa regimului de curgere în care lucrează patul. Se discută caracteristicile fiecărui regim de lucru şi se compară cu caracteristicile coloanelor cu umplutură.

VUNJAK-NOVAKOVIĆ, G. V., VUKOCIĆ, D. V. şi LITTMAN, H., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 5, mai 1987, p. 958—966 şi 967—972.

A.W.

Cinetica cristalizării sulfatului de potasiu într-un cristalizator cu răcire MSMPR. Deşi cinetica cristalizării sulfatului de potasiu în soluţii apoase a fost investigată de diverşi autori, în decursul ultimilor ani, relaţiile propuse apar mult mai discordante decît era de aşteptat. În prezenta lucrare, autorii au studiat cinetica cristalizării sulfatului de potasiu în soluţii apoase cu ajutorul unui cristalizator cu răcire MSMPR (MSMPR — Mixed Suspension Mixed Product Removal). diferit ca geometrie, capacitate şi mod de lucru de cel adoptat de alţi cercetători şi mai similar cristalizatoarelor folosite în industrie pentru acest sistem. S-a constatat că cinetica de creştere a cristalelor este dependentă de dimensiunea cristalelor. Interpretînd datele experimentale pe două căi diferite, s-a observat că această dependenţă este liniară. Cinetica de nucleaţie s-a dovedit dependentă de densitatea magmei şi este puternic influenţată de suprasaturarea la care se lucrează. Expresiile obţinute pentru determinarea vitezei de creştere a cristalelor sînt în concordanţă cu cele obţinute de Jones şi Mullin într-un cristalizator DTB, de construcţie similară, dar lucrînd în alte condiţii (DTB = Draft Tube Baffilled).

CHINESE, A., DI CAVE, S. şi MAZZAROTTA, B., Ing. Chim. Ital. **23**, nr. 5—6, mai-iun. 1987, (Supl. la Chim. Ind., **69**, nr. 6, iun. 1987), p. 8—13.

E.B.

Cinetica extracţiei fierului(III) cu fosfat de bis(2-etilhexil) într-un reactor laminar cu jet lichid-lichid. S-a studiat cinetica extracţiei fierului(III) cu fosfat de bis(2-etilhexil) (HDEHPHA) în petrol lampant, din soluţii de acid sulfuric, într-un reactor cu jet lichid—lichid laminar. Timpul de contact al interfeţei în acest gen de reactor este de aceeaşi ordine de mărime ca şi timpul de reînnoire a suprafeţei la amestecarea în dispersie şi mult mai mic decît cel obţinut în condiţia relativ calmă a celulei Lewis. Datele de analiză ale acestui studiu au sugerat o etapă determinantă de viteză implicînd staturarea de suprafaţă, în deplină cpncordanţă cu cea obţinută în celula Lewis şi nu cu cea obţinută prin amestecare în disperie, cum s-a relatat în literatură. În afară de aceasta, mecanismul pare să arate o dependenţă mai slabă a vitezei de concentraţia ionilor de hidrogen decît cea raportată de alţi autori.

FISCHER, P. E., JOU, CH. SH. şi GOKALGANDHI, S. S., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 5, mai 1987, p. 1037—1040.

A.W.

Modelarea extracţiei continue a o-fenilendiaminei. Este introdus un model de extracţie a *o*-fenilendiaminei cu 1, 2, 2-tricloretan, în fază apoasă care conţine şi clorură de amoniu şi amoniac. Modelul matematic se bazează pe metoda UNIFAC de estimare a coeficienţilor de activitate, luînd în consideraţie efectele clorurii de amoniu şi amoniacului asupra coeficienţilor de activitate. Au fost corectaţi parametri utilizaţi în estimare, utilizînd rezultatele a 57 măsurători lichid—lichid la echilibru. Valorile măsurate sînt descrise printr-un algoritm matematic bazat pe estimata corectată prin acest procedeu, cu o eroare medie relativă $\Delta\overline{x}_{rel} = 256\%$.

HAMERLI, P., TROCSANYI, Z. şi VARGA, Zs., Hung. J. Ind. Chem., **14**, nr. 3, 1986, p. 245—257.

T.S.

Reactoare catalitice pentru trei faze. Într-un reactor catalitic pentru trei faze, un catalizator solid este în contact cu alte două faze, care conţin reactanţii şi produsele de reacţie; cele două faze pot fi două lichide, dar în general ele sînt un gaz şi un lichid. În cazul de faţă este considerat sistemul gaz—lichid—solid, cel mai frecvent întîlnit în practica industrială. Reactoarele catalitice pentru trei faze sînt folosite atunci cînd nu este convenabil sau chiar imposibil să se opereze cu faza gazoasă singură în contact cu catalizatorul solid. În articol, după scurte referinţe cu privire la principalele tipuri de reactoare şi aplicaţiile lor în industrie, sînt indicate ecuaţiile generale necesare proiectării, valabile pentru modelarea şi trecerea la scară mai mare a reactoarelor. Sînt sugerate informaţii pentru estimarea parametrilor-cheie ai acestor ecuaţii. Sînt analizate atît modele pseudoomogene (modelul cu viteza maximă de conversie şi modele industriale), cît şi modele eterogene (cu catalizator complet udat şi cu catalizator parţial udat).

SICARDI, S., Ing. Chim. Ital., **23**, nr. 5—6, mai-iun. 1987 (Supl. la Chim. Ind., **69**, iun. 1987), p. 2—7.

E.B.

Amestecătoarea statistice — elemente progresiste în tehnologia de fabricaţie. Amestecătoarele statistice s-au impus în ultimele decenii ca elemente pentru efectuarea unor procese industriale, marcînd o dezvoltare, din ce în ce mai accentuată, în industria chimică. Acţiunea lor se bazează exclusiv pe energia fluxurilor de medii. Ele concurează în prezent cu succes, în procese de asociere şi separare de materiale, procese de reacţie şi de transfer de căldură, cu reactoare şi aparate cu coloane, uzuale, Amestecătoarele statistice pot fi de convecţie şi de dispersie. În articol sînt prezentate unele avantaje de amestecătoare statistice reieşite din cercetările autorilor pe medii apoase: apă-aer şi apă-poliacrilamidă (ca medii miscibile, foarte viscoase).

WINKLER, K. şi REDLICH, K.—H., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 6, iun. 1987, p. 234—236.

E.B.

Aparatură de mărime minimă, cu funcţionare continuă, pentru tratamentul sub presiune al unor noroaie de cărbuni. Întrucît modul de lucru continuu conduce la rezultate mai relevante în practică decît cele obţinute la încercări discontinue, s-a construit, pentru trataentul sub presiune a unor noroaie de cărbuni, o instalaţie de mărime minimă, care să corespundă situaţiilor de laborator (debit: 250 g noroi/h). La construcţia aparaturii s-a urmărit folosirea unor aparate, instalaţii de măsurare şi materiale uşor accesibile. Aparatura constă în esenţă din două reactoare tubulare, un compresor de presiune ridicată şi două autoclave pentru gaze. Materia primă poate fi aleasă variabil şi poate fi alcătuită din diferite gaze, apă sau anumite soluţii şi noroiul de cărbuni. Valorile maxime pentru temperatura de reacţie, respectiv presiunea de reacţie, au fost 500°C/20 MPa, 400°C/24 MPa; timpul de menţinere: 5—25 min: debit: 200—400 $g \cdot h^{-1}$; noroaie cu un conţinut de solide pînă la 33%. Sînt indicate diverse posibilităţi de folosire a instalaţiei.

SCHOLZE, S., HELLING, S., LANGE, J., TEUBEL, J. şi LEHNIK, H., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 6, iun. 1987, p. 250—251.

E.B.

Folosirea economică a unor materiale rezistente la coroziune în construcţia de aparate. La proiectarea şi construirea de aparate pentru instalaţii chimice, alegerea materialelor, modelarea constructivă şi procedeele de finisare au deosebită importanţă pentru o realizare optimă şi favorabilă economic. Criterii pentru alegerea materialelor sînt în esenţă: comportarea la stabilitate; proprietăţile mecanico-tehnologice şi costurile pentru semifabricate; prelucrare. În articol sînt discutate cîteva materiale recent dezvoltate: oţeluri superioare speciale, aliaje de titan. Pentru modelarea constructivă, cele mai importante posibilităţi sînt: modul de construcţie cu materiale masive şi table de oţel placate; placări speciale; căptuşirile. Ca procedu de finisare relevant economic trebuie menţionată sudura. Economicitatea procedeului este caracterizată prin capacitatea de topire. Sînt date criterii pentru alegerea materialelor şi indicaţii pentru modelarea constructivă favorabilă şi alegerea procedeelor de finisare adecvate pentru funduri bombate.

KÖCHLER, R., Chem. Ing. Tech., 59, nr. 7, iul. 1987, p. 564—571.

E.B.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Metode de laborator pentru determinarea duratei posibile de depozitare a îngrăşămintelor solide granulate. Au fost elaborate două metode noi care permit determinarea duratei posibile de depozitare a îngrăşămintelor chimice granulate, stocate în depozite industriale. Ambele metode se bazează pe determinarea rezistenţei mecanice a granulelor, prima — pe cea a rezistenţei mecanice interioare a granulei, cea de a doua — pe rezistenţa mecanică a suprafeţei libere a granulei. Se dau schemele aparatelor de testare şi se apreciază că metoda bazată pe determinarea rezistenţei mecanice a suprafeţei libere a granulelor este mai precisă şi totodată mai rapidă.

KOZLER, H. şi NOVOSAD, J., Chem. Prům., 37(62) nr. 5, mai 1987, p. 242—248.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Interacţiunea dintre acizii graşi şi catalizatorul de Ni la hidrogenare. La hidrogenarea acizilor graşi cu un catalizator de Ni are loc, pe lîngă saturarea propriu-zisă a legăturilor duble, în acelaşi timp şi o reacţie a grupelor carboxilice ale acizilor graşi cu sistemul Ni-NiO al catalizatorului, cu formare de săruri de Ni ale acizilor graşi, de hidrogen şi de apă. Această reacţie este reversibilă şi decurge în trei faze. La atingerea concentraţiei maxime a săpunurilor de Ni la începutul hidrogenării s-au transformat pînă la 80% din conţinutul de Ni în acest mod, acizii graşi întăriţi la un indice de iod scăzut conţin 5—40% din Ni total sub formă de săpunuri de Ni. Faptul că reacţia este reversibilă se explică prin activarea hidrogenului pe suprafaţa catalizatorului de Ni şi prin acţiunea sa asupra săpunului de Ni format. Decurgerea interacţiunii dintre acizii graşi şi catalizatorul de Ni este influenţată mai ales de condiţiile de reacţie, ca de exemplu de temperatură şi concentraţia catalizatorului utilizat în reactorul cu particule de catalizator perfect scăldate şi cu saturare perfectă cu hidrogen sub presiune normală. Nu s-a stabilit nici o influenţă semnificativă a gradului de reducere asupra caracterului acestei interacţiuni.

FILIP, V. şi ZAJIC, J. Fett Wiss. Techn. Fat. Sc. Techn., **89**, nr. 6, iun. 1987, p. 220—224.

A.W.

Investigarea posibilei alterări chimice a vitaminei A palmitat datorită γ-radiosterilizării. Utilizarea radiaţiei ionizante pentru sterilizarea produselor medicinale este la ora actuală o tehnologie stabilită care înlocuieşte alte tehnici de sterilizare. Se studiază evaluarea posibilei aplicări a radiaţiei γ ca o metodă de sterilizare a vitaminei A palmitat injectabilă, dovedindu-se că nu intervine nici o modificare chimică. Culoarea, *p*H-ul, absorbţia în domeniul ultraviolet, determinarea biologică, spectrele în IR şi de rezonanţă magnetică protonică figurează între criteriile de testare a vitaminei A palmitat radiosterilizate, supusă la nivele de doze de radiaţie variabile. În plus, se poate utiliza analiza polarografică la investigarea modificărilor datorate iradierii prin observarea conturului şi numărului de unde produse. Deoarece iradierea cu radiaţii γ poate induce modificări chimice şi fizice, s-a analizat diferite doze în vederea stabilirii celei mai mici doze de iradiere pentru sterilizare, care să determine modificări chimice şi fizice minime. Toate cazurile au fost comparate cu cele sterilizate prin metode uzuale.

OSSMAN, A. R. E., ROUSHDY, M. H. ş.a., Pharm. Ind., **49**, nr. 2, febr. 1987, p. 212—216.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

O metodă pentru caracterizarea proceselor hidrocatalitice. Dezvoltarea şi optimizarea proceselor hidrocatalitice, care au rol preponderent în valorificarea eficientă a ţiţeiului, necesită cunoştinţe aprofundate cu privire la reacţiile care se desfăşoară, în ceea ce priveşte tipul şi dimensiunea lor. Asemenea informaţii se pot obţine din modificările compoziţiei produselor în timpul procesului. Pornind de la compoziţia molară a materiilor prime şi produselor de reacţie s-a elaborat o metodă nouă care caracterizează procesele hidrocatalitice prin indicaţii cantitative cu privire la reacţiile elementare principale: hidrogenarea inelelor aromatice, scindarea inelelor naftenice în naftene şi naftenoaromate, scindarea de molecule, degradarea unor heterocombinaţii (rafinarea); numai de izomerizarea nu s-a ţinut seamă. Aceasta a permis descrierea unor desfăşurări complexe numai prin patru parametrii direct interpretabili. În cadrul reacţiilor principale se deosebesc alte tipuri de reacţii şi se determină consumul de hidrogen al tuturor reacţiilor parţiale. În articol se descrie principiul metodei, după care se explică aplicarea ei. Demonstrarea a fost făcută prin aplicarea metodei la hidrocracarea unui distilat de vid.

MÜLLER, E. H. şi SCHNEIDER, W., Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 6, iun. 1987, p. 246—249.

E.B.

Procese industriale de metateză a olefinelor. Reacţiile de metateză a olefinelor deschid noi direcţii de utilizare a produselor petrochimice tipice (etilenă, propenă, 2-butenă), a olefinelor speciale (neohexenă, olefine lineare cu molecule mari, α, ω-diene) şi a polimerilor nesaturaţi (polinorbornenă, policiclooctenă şi polidiciclopentadienă) la scara industrială. Sînt trecute în revistă opt procese de metateză a olefinelor folosite în industrie şi posibila aplicare în viitor a metatezei olefinelor.

WARWEL, S., Erdöl Erdgas Kohle, **103**, nr. 5, mai 1987, p. 238—245.

T.S.

Hidrogenarea selectivă a hidrocarburilor aromatice policondensate cu catalizatori Ziegler-Sloan-Lapporte. Pirenul poate fi hidrogenat foarte selectiv în condiţii blînde cu catalizatori Ziegler-Sloan-Lapporte. Hexahidropirenul simetric poate fi obţinut cu randamente de 60% prin folosirea unui catalizator pe bază de nichel(acetilacetonă)$_2$NAl(C_2H_5)$_3$. A fost cercetată comportarea altor metale tranziţionale şi combinaţiile lor cu acetilacetonatul de nichel şi trietilaluminiul în hidrogenarea pirenului. S-a stabilit influenţa solventului, temperaturii, raportului Al(C_2H_5)$_3$ / metal tranziţional, presiunii şi timpului.

FELL, B. şi ELSLER, P. Erdöl Erdgas Kohle, **103**, nr. 5, mai 1987, p. 231—237.

T.S.

COROZIUNE

Utilizarea punţii de curent alternativ pentru studiul adsorbţiei urotropinei pe electrodul de fier. Mecanismul (electrostatic) adsorbţiei pe o suprafaţă de fier în acizii clorhidric şi sulfuric este dedus din dependenţa capacităţii stratului dublu de potenţial, cu şi fără inhibitori (urotropină, iodură de potasiu). Se scoate în evidenţă efectul sinergistic al iodurii de potasiu. Rezultatele obţinute electrochimic şi posibilitatea de utilizare a punţii de curent alternativ pentru studiul adsorbţiei inhibitorilor de coroziune sînt confirmate de rezultatele obţinute gravimetric.

HUE, N. V., CEPERO, A. E. şi BAUTA, C., Korrosion, **18**, nr. 3, 1987, p. 147—153.

A.W.

Influenţa elementelor de aliare şi însoţitoare asupra proprietăţilor de coroziune ale oţelurilor CrNi austenitice. V. Influenţe S. S-a studiat influenţa conţinutului de sulf (între 0,06 şi 0,024%) asupra comportării de pasivare şi a rezistenţei la coroziune în puncte. XBCrNuTi18·10 şi X5CrNi18·10 în acid sulfuric conţinînd clorură şi soluţie de Na_2SO_4 neutră. S-a constatat că capacitatea de pasivare a X8CrNiTi18·10 este independentă de conţinutul de S, iar rezistenţa la coroziunea în puncte este diminuată de conţinutul de sulf. Atît capacitatea de pasivare, cît şi rezistenţa la coroziunea în puncte a X5CrNi18·10 au fost micşorate odată cu creşterea produsului dintre conţinutul de S şi Mn. Dependenţa caracteristicilor de coroziune în puncte de conţinutul de S, respectiv de S+ Mn este de o certitudine statistică minoră.

RIEDEL, G., VOIGT, C.H, WERNER, H. GÜNZEL, M. şi ERKEL, K.—P., KORRSION, **18**, nr. 3, 1987, p. 127—135.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Modele matematice pentru pronosticarea consecinţelor unor accidente care implică expozii. I. Aspecte generale. Evaluarea consecinţelor unor accidente industriale care implică explozii constituie o parte din ştiinţa securităţii. De cîţiva ani, datorită ajutorului dat de metodele automatice de calcul, s-a afirmat un nou tip de apreciere a problemelor referitoare, bazat pe o simulare, cu ajutorul unor modele matematice adecvate, a fenomenelor fizico-chimice care au loc. Instrumentele conceptuale pe care se bazează o asemenea analiză sînt: termodinamice, în ceea ce priveşte formularea bilanţurilor de energie ale sistemelor reactante; cinetica reacţiilor radicalice, cu referire specială la procesele de oxidare; fluodinamica şi teoria proceselor de transport de materie şi energie; teoria sensitivităţii sistemelor reactante; etc. În articol sînt discutate diverse accidente industriale care includ explozii, cu accentuarea aspectelor fizico-chimice semnificative. Sînt examinate şi discutate critic aspectele fizico-matematice generale care stau la baza modelării fenomenului în cauză, precum şi un model general, detaliat.

ROTA, R., MORBIDELLI, M., CARRA, S., RUBINO, F. şi MESSINA, S., Chim. Ind. (Milano), **69**, nr. 6, iun. 1987, p. 74—81.

E.B.

BHOPAL — cel mai mare accident pe plan mondial în industria chimică. Autorul relatează, pe baza informaţiilor apărute în presă, despre catastrofa de la Bhopal (oraş din India Centrală, statul Madhia Pradesh, la 2 decembrie 1984). Se constată că nu deficienţa sistemului tehnologic a fost cea care a provocat dezastrul, ci omiterea întreţinerii sistemelor de securitate, precum şi lipsa stării de pregătire pentru cazuri de avarii. Se atrage atenţia asupra importanţei factorului timp, a alarmării rapide, precum şi a pregătirii prealabile a populaţiei din zonele mai apropiate şi mai îndepărtate de uzinele chimice prezentînd pericol.

FRENDL, G., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 5, mai 1987, p. 171—173.

A.W.

DIVERSE

Computerizarea laboratoarelor de chimie analitică. Computerele sînt utilizate în chimia analitică de aproximativ două decenii. În articol se rezumă experienţa dobîndită, de autor în decurs de 15 ani. Sînt schiţate posibilităţile de computerizare a laboratorului. Se prezintă caracterul deschis, de o importanţă fundamentală, al dezvoltării moderne, prin caracter deschis înţelegîndu-se posibilitatea utilizării rezultatelor trecutului în prezent şi a încorporării rezultatelor de astăzi în viitor. Sînt evaluate problemele importante, în concepţia autorului, ale computerizării laboratoarelor de chimie analitică, anume, criteriile de alegere a hardware-lui şi software-lui rolul analiştilor în computerizare, precum şi utilizarea calculatoarelor personale. Se subliniază rolul determinant de eficacitate al limbajelor de programare.

LEISZTNER, L., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 5, mai 1987, p. 161—166.

A.W.

Geochimia izotopică a hidrocarburilor gazoase. Relaţia dintre raporturile izotopice de carbon din metan, etan şi propan din zăcămintele de gaze generate termic şi tipul sursei de material organic corespunzătoare sînt discutate şi comparate cu datele anterioare publicate. Aceste relaţii sînt folosite pentru detectarea şi aprecierea cantitativă a alterărilor secundare, ca oxidarea bacteriană a metanului şi amestecarea diferitelor gaze. Datele izotopice demonstrează existenţa metanului de origine bacteriană în amestec cu metanul asociat zăcămintelor de ţiţei, care se consideră a fi în concordanţă cu dezvoltarea speciilor organice în sedimente. S-a stabilit că hidrocarburile generate termic şi bacterian sînt legate cu tării diferite de materialele sedimentare, admiţîndu-se posibilitatea migrării diferenţiată din zăcăminte spre suprafaţă.

FABER, E., Erdöl Erdgas Kohle, **103**, nr. 5, mai 1987, p. 210—218.

T.S.

Planificarea sintezelor organice. II. Analiza funcţionalităţii obiectivului. După introducerea, în articolul anterior, a concepţiilor cu privire la secvenţele de sinteză şi procesele de sinteză, prezentul articol se ocupă cu modul cum trebuie procedat pentru a planifica sinteza unei molecule organice. Cînd este dată o moleculă-suport, nu există o lege bine stabilită pentru identificarea celei mai bune strategii pentru sinteza ei. Analiza retrosintetică, sistematică, s-a dovedit o procedură de aproximare, unică sau alternativă, pentru obţinerea meleculei-suport. Se dă o descriere a analizei disconective retrosintetice a moleculei-suport, care este apoi discutată pe exemplul acetaldehidei ca moleculă-suport. Se arată că, pentru ca o asemenea analiză retrosintetică să poată fi practicabilă pentru un computer, trebuie să se adopte indicaţii adecvate pentru simplificarea problemei. Indicaţiile pentru recunoaşterea legăturilor strategice care trebuie desfăcute se referă în special la grupa funcţională prezentă sau grupele funcţionale prezente în molecula-suport. Pentru a uşura înţelegerea modului de procedură la o sinteză organică, sînt prezentate tabele în care desfacerea unor molecule mono- şi bifuncţionale este corelată la reacţii tipice şi sigure de formare a unor legături C—C. Cu ajutorul unor asemenea tabele ce corelaţie a reacţiilor de desfacere-formare de legături, planificarea secvenţelor de sinteză a unor molecule moderat complexe devine mai uşoară.

TROMBINI, C., Chim. Ind. (Milano), **69**, nr. 6, iun. 1987, p. 82—86.

E.B.

Comportarea materialelor în hidrogen. Interacţiunea hidrogenului gazos, lichid cît şi produs electrolitic cu materialele metalice folosite pentru fabricarea, transportul şi depozitarea hidrogenului sînt de deosebită importanţă pentru întreaga tehnologie a hidrogenului, în special pentru securitatea instalaţiilor, deoarece, la existenţa unor condiţii critice, în prezenţa hidrogenului, poate să aibă loc o dăunare a proprietăţilor materialelor, cu urmarea unei nefuncţionări neprevăzute a unor părţi de instalaţie, de obicei fără fenomene de coroziune aparentă. Dăunările materialelor de către hidrogen sînt cauzate totdeauna de hidrogen atomic, difuzabil. În articol se arată ce etape sînt necesare pentru dăunarea de către hidrogen a materialelor, ce influenţă au crestăturile şi vîrfurile fisurilor şi cum acţionează umflăturile, frecvenţa, rugozitatea suprafeţei materialului, puritatea şi presiunea hidrogenului, temperatura şi rezistenţa oţelului. Este investigată interacţiunea hidrogenului molecular cu materiale, dar şi influenţa hidrogenului atomic, produs electrolitic, difuzabil, care poate fi adsorbit şi absorbit, arătîndu-se diferitele mecanisme ale dăunărilor produse.

GRÄFEN, H. şi KURON, D., Chem. Ing. Tech., **59**, nr. 7, iul. 1987, p. 555—563.

E.B.

Creşterea caracteristicilor de solubilitate a substanţelor medicamentoase, cu ciclodextrine. Ciclodextrinele sînt noi substanţe auxiliare industriale cu multiple întrebuinţări. Astfel, ele au fost utilizate pentru mărirea solubilităţii unor substanţe greu solubile sau insolubile în apă, cum ar fi: cinarazina, furosemindul, griseofulvina, hidroclorotiazida, hidrocortizonul, mebendazolul, metronidazolul, acidul salicilic, spironolactona, tolisopamul, triamicinolonul, vinpocetina. În acest mod se poate obţine un efect echivalent, cu mai puţină substanţă medicamentoasă, cu un risc terapeutic mai redus şi mai economic. S-au analizat diferiţi factori care influenţează în acest sens.

KATA, M. şi KEDVESSY, G., Pharm. Ind., **49**, nr. 1, ian. 1987, p. 98—101

M.M.

Antisudorifice. Dezodorantele şi antisudorificele se deosebesc prin aceea că dezodorantele elimină mirosul corpului, în timp ce antisudorificele reduc în plus secreţia de transpiraţie. În articol se descriu diverse metode pentru măsurarea transpiraţiei şi mecanismul acţiunii anti sudorifice. S-a constatat că $AlCl_3$ pătrunde mai adînc în piele, decît cele două materii prime antisudorifice mai importante, clorhidratul de aluminiu (ACH) şi complexul de aluminiu-zirconiu-tetracloro-hidrat-glicină (ZAG). Ambii compuşi sînt admişi în R.F.G. spre a fi utilizaţi în produse pentru inhibarea respiraţiei. Studii toxicologice au arătat că ACH este inofensiv, în timp ce ZAG nu este admisibil pentru aerosoli. Prin cercetări laborioase se caută elucidarea compoziţiei soluţiilor de ACH şi ZAG, dat fiind că există o corelaţie directă cu reducerea transpiraţiei. Se face o comparaţie între sărurile de metale cu activităţi diferite şi se dau valori medii de reducere a transpiraţiei. Pe plan mondial, forma de prezentare cea mai răspîndită pentru produsele antisudorifice pure este aşa-numitul roll-on (Emulsii, suspensii şi loţiuni pentru aplicare directă pe piele.). În articol se dau unele exemple de diverse formulări pentru antisudorifice şi dezodorante.

MARTIN, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 113, nr. 8, 7 mai 1987, p. 269—272, nr. 9, 4 iun. 1987, p. 309—312.

A.W

Eteri de ciclodextrină ca agenţi de complexare. Dzgradare enzimatică. Se prevede o dezvoltare a folosirii eterilor de ciclodextrină ca agenţi de complexare în solubilizarea medicamentelor de uz oral şi parenteral. Utilizarea ca adjuvant necesită informări privind degradarea în organism. În prima etapă, hidroliza cu α-amilază a derivaţilor hidroxietil şi hidroxipropil ai γ-ciclodextrinei s-a examinat în vivo. Ciclodextrinele netratate au prezentat o binecunoscută degradare, γ-ciclodextrina fiind una dintre acestea cu cea mai rapidă reacţie. Totuşi, derivaţii în general au marcat o scădere a vitezei de hidroliză şi degradarea lor enzimatică este mai redusă la grade de substituţie mai mari ale ciclodextrinelor. Astfel, se poate preveni adsorbţia dar se pot ivi dificultăţi în timpul utilizării parenterale. Se pot folosi numai derivaţi substituiţi statistic deoarece numai aceştia nu au prezentat retenţie în organism.

VON MULLER, B. şi BRAUNS, U., Pharm. Ind., 48, nr. 1, ian., 1986, p. 1427—1429.

M.M.

Termoanaliza amestecurilor de metanosulfonat de bromcriptină-cafeină. S-au analizat termic amestecuri de metansulfonat de bromcriptină cafeină (atît amestecuri fizice cît şi coprecipitate din metanol) şi s-au evaluat 17 raporturi molare. Interacţiunea stării solide dintre coprecipitatul de metan sulfonat de bromcriptină şi cafeină a fost pusă în evidenţă prin formarea unui endoterm secundar urmată de formarea ulterioară a unui singur endoterm la o temperatură intermediară. Singurul endoterm intermediar apare la raporturi molare de 1:1,5 → 1:3,5; 1:7 şi 1:14. Iniţial, se pare că se formează un complex avînd raporturi molare care sînt multiplii de 1:3,5. Endotermele amestecurilor fizice ale aceloraşi raporturi molare nu au prezentat aceleaşi modificări însemnate ca în cazul coprecipitatelor, deşi s-a indicat un complex 1:7 format în amestecul fizic. Sînt prezentate faza de coprecipitate de metansulfonat de bromcriptină-cafeină cît şi energiile de tranziţie şi picurile de temperatură ale acestora.

EL-RIDY, M. S., PECK, G. E. şi KILDSIG, D. O., Pharm. Ind., **49**, nr. 1, ian., 1987, p. 101—106.

M.M.

Dezinfestarea materialelor medicinale uscate cu ajutorul microundelor. În vederea asigurării unor materii prime medicamentoase apte de stocare, se utilizează tehnici de dezinfestare între care: încălzirea uscată şi umedă; gaze toxice; radiaţie ionizantă; tratament cu dioxid de carbon sub presiune. Dintre aceste tehnici, dezinfestarea materiilor prime medicamentoase cu gaze toxice, cum ar fi etilenoxidul, este cea mai des utilizată. Totuşi, utilizarea de etilenoxid a fost în mare parte restricţionată din motive toxicologice. De aceea s-a studiat utilizarea de microunde ca o metodă alternativă. Experimentările model cu cinci moduri de infectare au demonstrat că toate insectele au fost omorîte în absenţa materialului medicinal, în timp de 5—40 s. În prezenţă de foi de Senna (în straturi de 3 cm grosime) nu a intervenit nici o schimbare în timpul maxim de omorîre. La un strat corespunzător de rădăcină de Ipecacuanha, timpul de dezinfestare se prelungeşte pînă la 120 s. Investigaţiile cursului temperaturii în timpul tratamentului cu microunde au pus în evidenţă că temperatura frunzelor care formează materia brută medicamentoasă, la timpul la care insectele sînt omorîte, se află în domeniul 50—55°C. Nu s-a putut demonstra nici o schimbare în conţinutul în senozid al frunzelor de Senna. Potrivit cu rezultatele obţinute, tratamentul materialului vegetal uscat, cu microunde, reprezintă o metodă potrivită de dezinfestare, ce poate înlocui pe cea cu etilenoxid, care, din motive toxicologice, este, actualmente, permisă numai în cazuri excepţionale.

GRÖNING, R. şi JANSKE, U., Pharm. Ind., **49**, nr. 2, febr. 1987, p. 197—201.

M.M.

Asimilarea substraturilor insolubile în apa de microorganisme. Multe microorganisme obţin carbonul şi energia necesară pentru creştere din compuşi care sînt insolubili în mediul apos de existenţă. Dintre hidrocarburile lichide, *n*-alcanii sînt importanţi deoarece constituie substratul pentru producerea fermentativă a maselor celulare, proteine, lipide, hidraţi de carbon, aminoacizi, acizi organici, vitamine, antibiotice etc. În procesul de extragere, interacţiunea *n*-alcanilor cu suprafaţa celulei, urmată de un mecanism posibil de transport prin membrana celulară, determină schimbări morfologice şi citologice. Moleculele de alcani pot interacţiona cu suprafaţa celulei pe o cale directă sau prin intermediul unei stări emulsifiate, aceasta părînd a fi mai probabilă. După dovezile existente, pare că bacteriile transportă *n*-alcanii prin „mecanism de translocare de grup", iar drojdiile urmează mecanismul de „difuziune inlesnită".

SINGH, M. şi DESAI, J. D., J. Sci. Ind. Res., **45**, nr. 9, sept. 1986, p. 413—417

T.S

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49.53.54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01,
B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

A TYRE IN NEED IS A ROMANIAN TYRE INDEED!

ROMANIAN TYRES

DANUBIANA EXPORTS:

DANUBIANA

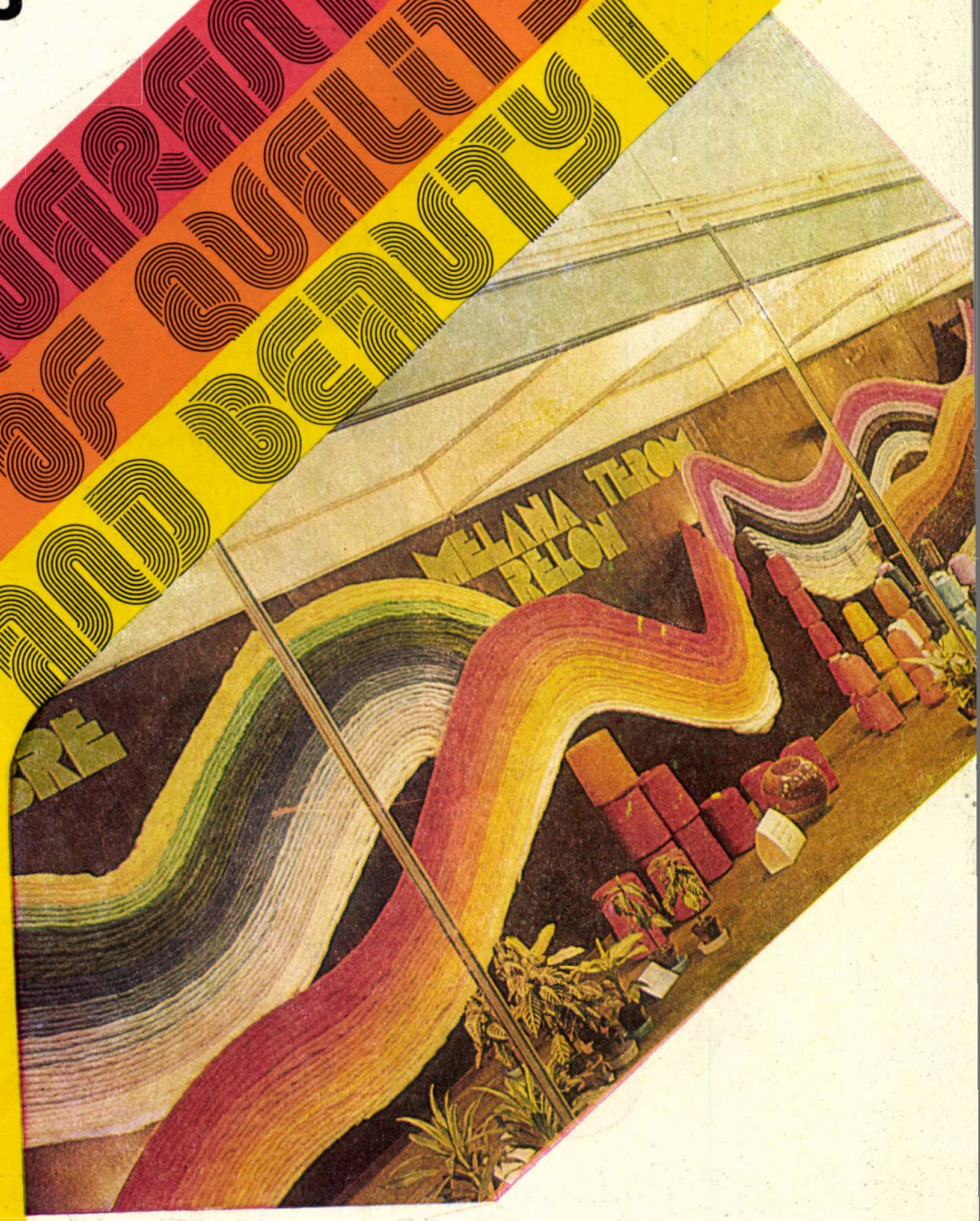
Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Phone: 156051; 156052
Telex: 11184

— tyres making use of nylon cord in a large range of dimensions and shape variants;
— tyres with an enhanced running life and pay load;
— tyres highly resistant at high speed.

For further information and offers, apply to the DANUBIANA Foreign Trade Company.

Romanian SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

GUARANTEE OF QUALITY AND BEAUTY!



MELANA® — acrylic fibres, produced on the basis of an original Romanian technology, with exceptional properties in a large variety of assortments.

RELON® — polyamidic fibres and yarns with superior properties; friction and wear resistance, stability with light and diluted acids, good textile processability.

TEROM® — polyesteric fibres and yarns — the ideal substitutes of the natural fibres such as silk, wool, cotton.

DUNATEX PP® — polypropylene fibres with small density, adequate for use in mixtures with other types of fibres in order to obtain decorative articles.

ORSZÁGOS SZABADALMI HIVATAL

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

1988 APR

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 86405, 86496 •
Telex: 41246: 41353 ciich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

— Chemical fertilizers:
- nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
- phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
- complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)

— Chemical inorganic and organic products
— Compressed and liquefied gas (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar)
— Polymers
— Catalysts for -the chemical industry
— Salts for the tratment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS:

CHIMICA

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60;
Telex: 11489 DANAZ-R
P.O. Box: 3915

DANUBIANA

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 DANEX-R
P.O. Box: 1-74

DUNĂREA

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varșovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 DUNEX-R
P.O. Box: 63124

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

UAV.

R 1983 FEB 03 Referativa

decembrie 1987
vol. 38 pag. 1057—1152
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (12) 1057—1152 (1987)

12

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PULP, PAPER, BOARD AND PACKING PAPER—BACĂU

- sulphate and sulphite bleached pulp
- electrotechnical pulp
- fodder yeast
- writing and printing paper
- cigarette paper
- newsprint paper
- thin paper
- special paper
- absorbent paper
- ennobled paper
- corrugated paper
- computer tape paper
- wrapping paper
- non-adherent paper
- silicon paper
- technical paper
- superior wrapping paper
- surface treated paper
- goffered paper
- metric paper
- polymer and polyethylene coated paper
- kraftliner and fluting paper for corrugated board
- non-adhesive tapes and paper holder
- boards
- paper articles and paper stationery
- corrugated and duplex board articles
- hard board and hard board articles
- paperboard and paperboard articles
- paper sacks

cichca
BACAU

17, Letea St.
telephone: 30100, 30575
telex: 21243, 21208

Exporter: "CHIMICA" Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl., Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 10073 chico-r

Tovarăşei
Academician doctor inginer ELENA CEAUŞESCU
prim viceprim-ministru al guvernului,
preşedintele Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţământului,

VIBRANT OMAGIU ŞI UN FIERBINTE „LA MULŢI ANI!”

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

decembrie 1987
vol. 38, pag. 1057 — 1152
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (12) 1057 — 1152
(1987)

12

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

Plenara Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţământului 1060

Cuvîntarea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu 1061

A. CĂLUŞARU

Expresia matematică nenumerică a structurii şi reacţiilor chimice. VIII. Algoritmi pentru determinarea şi prognoza reacţiilor chimice 1067

D. GEANĂ

Transformări prin programare geometrică ale problemei echilibrului chimic şi/sau de faze. I. Teorie 1080

M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU şi T. BOTA

Studiul extracţiei 1,3,5-trioxanului 1088

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU şi M. POPESCU

Contribuţii la studiul fenilpiridinelor. I. Sinteza şi separarea α, β şi γ-fenilpiridinelor 1092

V. TOMESCU şi C. ANDREI

Polietilenă reticulată. I. Obţinere şi proprietăţi 1096

O. FLOAREA şi M. MIHAI

Model matematic al transferului de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. II. Soluţionarea modelului matematic şi verificarea experimentală a rezultatelor obţinute 1103

G. JINESCU şi N. DINU

Simularea filtrului cu bandă 1108

A. WOINAROSCHY

O nouă metodă pentru dimensionarea tehnologică optimă a condensatoarelor tubulare 1114

I. C. SÂRBU, R. BOZGA, G. E. BAIULESCU şi V. A. ILIE

Utilizarea unor tehnici cromatografice pentru stabilirea purităţii unui produs cu acţiune psihotropă 1122

M. PRAISLER-STOICA şi V. V. COŞOFREŢ

Determinarea fumaratului de bencyclan în amestecul maleat-fumarat de bencyclan prin spectroscopie diferenţială cantitativă în infraroşu 1128

S. NEGRIŢESCU, V. BĂNULESCU, A. VERNESCU, Ş. CILIANU, M. GHEORGHIU, A. SCHIKETANZ, I. DRUŢĂ, G. RAIANU, M. S. IONESCU şi L. MARINESCU

Studii analitice pentru caracterizarea şi dozarea 2-clor-4,6-bis N (*p*-N′-benzoil-L(+) glutamic) diamino-s-triazinei (Foltriaz) şi a produşilor săi intermediari 1132

M. S. IONESCU, H. SCUREI, V. TAMAŞ, A. VOICULESCU, G. E. BAIULESCU şi V. V. COŞOFREŢ

Determinarea principiilor active dintr-un nou produs farmaceutic utilizînd metoda densitometrică, corelată cu tehnica senzorilor electrochimici cu membrană 1138

L. PARUTA şi A. BOLDIJAR

Studiul fenomenului de termocromism al unor compuşi anorganici în soluţie 1143

R. CĂPROIU şi V. TAMAŞ

Separarea şi dozarea romerganului, diazepamului, papaverinei şi paracetamolului în amestec 1147

Brevete: 1079, 1087, 1095, 1137, 1142 • Recenzii: 1102, 1107, 1151

Coperta: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice, Piatra-Neamţ.

CONTENTS

Plenary Meeting of the National Council of Science and Education 1060

Speech of Academician Doctor Engineer Elena Ceauşescu 1061

A. CĂLUŞARU
Nonnumerical Mathematical Expression of the Chemical Structure and Reactions. VIII. Algorithms for Determination and Prediction of the Chemical Reactions 1067

D, GEANĂ
Transformations by Geometrical Programming of the Problem of Chemical and/or Phase Equillibrium. I. Theory 1080

M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU, T. BOTA
Study of 1,3,5-Trioxane Extraction 1088

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU, M. POPESCU
Contributions to the Study of Phenylpiridines. I. Synthesis and Separation of α-, β- and γ-phenylpiridines 1092

V. TOMESCU, C. ANDREI
Cross-Linked Polyethylene. I. Manufacture and Properties 1096

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mathematical Model of Mass Transfer from a Forming Droplet to a Liquid Viscous Flow. II. Solving of the Mathematical Model and Experimental Testing of the Obtained Results 1103

G. JINESCU, N. DINU
Simulation of the Band Filter 1108

A. WOINAROSCHY
New Method for the Optimal Technological Dimensioning of the Tubular Condensers 1114

I. C. SÂRBU, R. BOGZA, G. E. BAIULESCU, V. A. ILIE
Chromatographic Methods for the Determination of the Purity of a Product with Psychotropic Activity 1122

M. PRAISLER-STOICA, V. V. COŞOFREŢ
Determination of the Bencyclan Fumarate in the Bencyclan Maleate-Fumarate by Differential Quantitative Infrared Spectroscopy 1128

S. NEGRIŢESCU, V. BĂNULESCU, A. VERNESCU, S. CILIANU, M. GHEORGHIU, A. SCHIKETANZ, I. DRUŢĂ, G. RAIANU, M. S. IONESCU, L. MARINESCU
Analytical Study for the Characterization and Dosage of the 2-Chlorine-4, 6-bis-N′-(p-N- Benzoyl L(+) Glutamic-Diamino-s-Triazine (Foltriaz) and of its Intermediates 1132

M. S. IONESCU, H. SCUREI, V. TAMAŞ, A. VOICULESCU, G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFRET
Determination of the Active Principles in New Pharmaceutical Product by the Densitometry Method Correlated with the Technique of Electrometrical Membrane Sensors 1138

L. PARUTA, A. BOLDIJAR
Study of the Thermochromism of Some Organic Compounds in Solution 1143

R. CĂPROIU, V. TAMAŞ
Separation and Dosage of the Romergan, Diazepam, Papaverine, and Paracetamole from a Complex Mixture 1147

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Fertilizers Plant – Piatra-Neamţ

СОДЕРЖАНИЕ

Пленум Национального Совета по науке и образованию 1060

Речь товарищ а академика доктора инженера Елена Чаушеску 1061

А. КЭЛУШАРУ
Математическое числовое выражение структуры и химических реакций. VIII. Алгоритмы для определения и прогноза химических реакций 1067

Д. ДЖЕАНЭ
Превращения геометрическим программированием вопроса химического и/или фазового равновесия. I. Теория. 1080

М. ЕНЭКЕСКУ, З. КРИСТУ, Т. БОТА
Изучение экстракции 1,3,5-триоксана 1088

Е. БЭРБУЛЕСКУ, М. ПОПЕСКУ, М. ПОПЕСКУ
Вклады в изучении фенилпиридинов I. Синтез и сепарация α-, β-и γ-фенилпиридинов 1092

В. ТОМЕСКУ, К. АНДРЕЙ
Сетчатый полиэтилен. I. Полугение и свойства 1096

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Математическая модель массопередачи от образующейся капли к вязкотекущей жидкости. II. Решение математической модели и экспериментальная проверка полученных результатов 1103

Г. ЖИНЕСКУ, Н. ДИНУ
Симулирование ленточного фильтра 1108

А. ВОЙНАРОСКИ
Новый метод оптимального технологического расчета трубчатых конденсаторов 1114

И. К. СЫРБУ, Р. БОЗГА, Г. Е. БЮЛЕСКУ, В. А. ИЛИЕ
Применение хроматографических методов для определения чистоты продукта с психотропным действием 1122

М. ПРАЙСЛЕР СТОЙКА, В. В. КОШОФРЕЦ
Определение фумарата бенциклана в смеси малеат-фумарат бенцклана с помощью инфракрасной количественной дифференциальной спектроскопии 1128

С. НЕГРИЦЕСКУ, В. БЭНУЛЕСКУ, А. ВЕРНЕСКУ, С. ЧИЛИАНУ, М. ГЕОРГИУ, А. ШИКЕТАНЦ, И. ДРУЦЭ, Г. РАЯНУ, М. С. ИОНЕСКУ, Л. МАРИНЕСКУ
Аналитическое изучение характеристики и дозировки 2-хлор-4,6-бис-N(п-N°-бензоил-L(+) глутарового диамино- -триазина (фолтриаз) — и его промежуточных полупродуктов 1132

М. С. ИОНЕСКУ, Х. СКУРЕЙ, В. ТАМАШЬ, А. ВОЙКУЛЕСКУ, Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ
Определение активных видов в новом фармацевтическом продукте с использованием денситометрического метода в сочетании с техникой электрохимических сенсоров с мембраной 1138

Л. ПАРУТА, А. БОЛЬДИЖАР
Вклад в изучение явления термохромизма некоторых неорганических соединений в растворе 1143

Р. КЭПРОЮ, В. ТАМАШЬ
Разделение и дозировка ромергана, диазепама, папаверина и парацетамола в смеси 1147

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат химических удобрений — Пятра-Нямц

INHALT

Plenum des Landesrates für Wissenschaft und Unterricht 1060

Rede der Genossin Akademiemitglied Doktor Ingenieur Elena Ceauşescu 1061

A. CĂLUŞARU
Mathematischer nicht nummerischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. VIII. Algorithmen für die Bestimmung und Prognose der chemischen Reaktionen 1067

D. GEANĂ
Umwandlungen des Problems des chemischen und/oder Phasengleichgewichts durch geometrische Programmierung. I. Theorie 1080

M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU, T. BOTA
Untersuchung der Extraktion von 1,3,5-Trioxan 1088

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU, M. POPESCU
Beiträge zur Untersuchung der Phenylpyridine. I. Synthese und Trennung der α, β und γ-Phenylpyridine 1092

V. TOMESCU, C. ANDREI
Vernetztes Polyethylen. I. Herstellung und Eigenschaften 1096

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mathematisches Modell des Massenübergangs von einem entstehenden Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung. II. Lösung des mathematisches Models und experimentelle Prüfung der erhaltenen Ergebnisse 1103

G. JINESCU, N. DINU
Simulation von Bandfiltern 1108

A. WOINAROSCHY
Eine neue Methode zur optimalen technologischen Bemessung der rohrförmigen Kondesatoren 1114

I. C. SÂRBU, R. BOZGA, G. E. BAIULESCU, V. A. ILIE
Anwendung einiger chromatographischer Techniken zur Bestimmung der Reinheit eines Erzeugnisses mit psychotroper Wirkung 1122

M. PRAISLER-STOICA, V. V. COŞOFREŢ
Bestimmung von Bencyklanfumarat aus dem Gemisch Bencyklanmaleat-Fumarat durch quantitative Infrarot-Differentialspektroskopie 1128

S. NEGRIŢESCU, V. BĂNULESCU, A. VERNESCU, S. CILIANU, M. GHEORGHIU, A. SCHIKETANZ, I. DRUŢĂ, G. RAIANU, M. S. IONESCU, L. MARINESCU
Analytische Untersuchung zur Charakterisierung und Dosierung von 2-Chlor-4,6-bis-N-(p-N'-benzyl L(+) glutamindiamino-s-triazin (Foltriaz), und dessen Zwischenprodukten 1132

M. S. IONESCU, H. SCUREI, V. TAMAŞ, A. VOICULESCU, G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ
Bestimmung der Wirkstoffe aus einem neuen Pharmaprodukt unter Anwendung der mit der Technik der elektrochemischen Membranfühler korrelierten densitometrischen Methode 1138

L. PARUTA, A. BOLDIJAR
Beiträge zur Untersuchung des Thermochromismusvorgangs einiger anorganischer Verbindungen in Lösung 1143

R. CĂPROIU, V. TAMAŞ
Trennung und Dosierung von Romergan, Diazepam, Papaverin und Paracetamol in Mischung 1147

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für Chemische Düngemittel Piatra-Neamţ

SOMMAIRE

Plénaire du Conseil National de la Science et de l'Enseignement 1060

Discours de l'Académicien Docteur Ingénieur Elena Ceauşescu 1061

A. CĂLUŞARU
Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. VIII. Algorithmes pour la détermination et la prognose des réactions chimiques 1067

D. GEANĂ
Transformations par programmation géométrique du problème de l'équilibre chimique et/on de phases. I. Théorie 1080

M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU, T. BOTA
Etude de l'extraction du 1,3,5-trioxane 1088

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU, M. POPESCU
Contributions à l'étude des phénylpyridines I. Synthèse et séparation des α, β et γ-phénylpyridines 1092

V. TOMESCU, C. ANDREI
Polyéthylène réticulé I. Obtention et propriétés 1096

O. FLOAREA, M. MIHAI
Modèle mathématique du transfert de masse d'une goutte en formation à un liquide en écoulement visqueux. II. Solution du modèle mathématique et vérification expérimentale des résultats otbenus 1103

G. JINESCU N. DINU
Simulation du filtre à bande 1108

A. WOINAROSCHY
Une nouvelle méthode pour le calcul des dimensions technologiques optimales des condensateurs tubulaires 1114

I. C. SÂRBU, R. BOZGA, G. E. BAIULESCU, V. A. ILIE
Utilisation de quelques techniques chromatographiques pour l'établissement de la pureté d'un produit à action psychotrope 1122

M. PRAISLER-STOICA, V. V. COŞOFREŢ
Détermination du fumarate de bencyclane du mélange maléate-fumarate de bencyclane par spectroscopie différentielle quantitative en IR 1128

S. NEGRIŢESCU, V. BĂNULESCU, A. VERNESCU, S. CILIANU, M. GHEORGHIU, A. SCHIKETANZ, I. DRUŢĂ, G. RAIANU, M. S. IONESCU, L. MARINESCU
Etudes analytiques pour la caractérisation et le dosage du 2-chlor-4,6-bis-N(p-N' -benzoil-L(+) glutamiquediamino-s-triazine (Foltriaz), et de ses produits intermédiaires 1132

M. S. IONESCU, H. SCUREI, V. TAMAŞ, A. VOICULESCU, G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ
Détermination des principes actifs d'un nouveau produit pharmaceutique en utilisant la méthode densiométrique qui se trouve en corrélation avec la technique des sensors électrochimiques à membrane 1138

L. PARUTA, A. BOLDIJAR
Contributions à l'étude du phénomène de thermochromisme de quelques composés inorganiques en solution 1143

R. CĂPROIU, V. TAMAŞ
Séparation et dosage du romergane, du diazépame, de la papavérine et du paracétamole en mélange 1147

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Coverture: Combinat d'engrais chimignes — Piatra Neamţ

Plenara Consiliului Național al Științei și Învățământului

În viziunea partidului nostru, științei și învățământului le revin sarcini de cea mai mare însemnătate în actuala etapă de dezvoltare economico-socială a țării, aceste domenii fiind chemate să-și aducă o contribuție sporită la transpunerea exemplară în viață a cerințelor noii revoluții tehnico-științifice și ale noii revoluții agrare, la înfăptuirea măreților obiective stabilite de Congresul al XIII-lea al partidului.

Acestor scopuri fundamentale le-a fost consacrată Plenara Consiliului Național al Științei și Învățământului, desfășurată sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu în cursul căreia s-a efectuat un cuprinzător bilanț al rezultatelor obținute în îndeplinirea planului de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și introducere a progresului tehnic, în perfecționarea pregătirii forței de muncă și modernizarea învățământului, dezbătîndu-se, totodată, măsurile ce se impun pentru înfăptuirea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate de secretarul general al partidului.

În cadrul plenarei, s-a dat o înaltă apreciere rolului determinant al tovarășului Nicolae Ceaușescu în elaborarea și înfăptuirea politicii interne și externe a partidului și statului nostru, în fundamentarea, pe baze profund științifice, a planurilor și programelor de dezvoltare economică și socială a țării, de ridicare continuă a nivelului de trai al poporului, în soluționarea problemelor complexe ale edificării noii societăți, în creșterea prestigiului și afirmarea tot mai puternică a României socialiste pe arena mondială. Participanții la plenară au reafirmat sentimentele de nețărmurită dragoste, stimă și recunoștință pe care toți cei ce muncesc în domeniile cercetării științifice și învățământului le poartă tovarășului Nicolae Ceaușescu, pentru contribuția sa hotărîtoare la stabilirea strategiei, pe termen lung, de dezvoltare a științei și tehnologiei, devenită parte integrantă a Programului partidului.

Plenara a dat expresie prețuirii deosebite față de remarcabila activitate desfășurată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent om politic, savant de largă recunoaștere internațională, față de contribuția de mare însemnătate pe care o aduce la transpunerea în viață a politicii partidului și statului, la înflorirea fără precedent a științei, învățământului și culturii românești, la orientarea acestora în direcții hotărîtoare pentru înfăptuirea cu succes a operei de construcție socialistă, la aplicarea în toate sectoarele de activitate a celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii.

Din dezbateri a rezultat cu claritate faptul că, sub conducerea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, institutele centrale, unitățile de cercetare științifică, inginerie tehnologică și de proiectare și-au mobilizat întreaga capacitate pentru încheierea cu rezultate cît mai bune a celui de-al doilea an al actualului cincinal. S-a relevat că cercetarea științifică a participat într-o mai mare măsură la soluționarea nemijlocită a unor importante probleme privind dezvoltarea intensivă și modernizarea industriei și agriculturii, a întregii economii naționale, valorificarea superioară a tuturor resurselor țării, promovarea largă a progresului tehnic, perfecționarea întregii activități economice și sporirea eficienței acesteia.

Participanții la lucrările plenarei au evidențiat, în același timp, rezultatele înregistrate în înfăptuirea programelor primei etape de îmbunătățire a organizării și modernizare a proceselor de producție — acțiune de anvergură națională inițiată din indicația secretarului general al partidului, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu —, precum și măsurile ce se impun pentru realizarea, într-un timp cît mai scurt a obiectivelor stabilite pentru cea de-a doua etapă.

În cadrul dezbaterilor, s-a reliefat că activitatea din domeniul învățământului a avut ca obiectiv esențial pregătirea tineretului pentru muncă și viață, asigurarea formării și perfecționării profesional-științifice a cadrelor necesare economiei naționale, în structura și la nivelul de calificare cerute de dezvoltarea rapidă a tuturor ramurilor economiei naționale, de cerințele progresului tehnic și științific contemporan. A fost subliniată, în acest context, preocuparea deosebită pentru pregătirea și perfecționarea forței de muncă în strictă concordanță cu obiectivele dezvoltării economico-sociale a patriei noastre, cu necesitatea folosirii judicioase a resurselor de muncă din toate zonele și localitățile țării, situîndu-se ferm la baza întregului proces instructiv-educativ principiul legării lui nemijlocite de viață, integrării cu cercetarea și producția.

Momentul culminant al plenarei, așteptat de toți participanții cu deosebit interes și satisfacție, l-a constituit cuvîntarea rostită în încheierea dezbaterilor de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național al Științei și Învățământului.

Urmărită cu multă atenție și deplină aprobare de cei prezenți și subliniată cu vii și îndelungi aplauze, cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu s-a constituit într-o admirabilă sinteză a rezultatelor muncii desfășurate pe tărîmul științei și învățământului, înglobînd concluzii de însemnătate majoră și orientări de inestimabilă valoare pentru activitatea tuturor colectivelor din aceste sectoare.

În numele participanților la plenară, al tuturor celor ce muncesc în domeniul cercetării științifice și învățământului, tovarășei Elena Ceaușescu i-au fost exprimate cele mai profunde mulțumiri pentru directivarea politică și profesională de înaltă valoare teoretică și practică dată întregii munci științifice și pedagogice din țara noastră, pusă în slujba deplinei afirmări a noii revoluții tehnico-științifice în societatea românească, în viața națiunii noastre socialiste.

Într-o atmosferă de puternică însuflețire, de vibrant patriotism, participanții au adresat o telegramă tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, în care se dă expresie celor mai alese sentimente de dragoste, stimă și prețuire pentru activitatea neobosită ce o consacră, cu neasemuită abnegație revoluționară, progresului neîntrerupt al patriei, ridicării ei pe noi trepte de progres și civilizație, bunăstării și fericirii poporului, cauzei socialismului și păcii. Este reafirmată, totodată, hotărîrea tuturor celor ce muncesc în domeniul cercetării și învățământului de a acționa cu întreaga lor capacitate creatoare pentru înflorirea necontenită a științei și școlii românești, pentru creșterea contribuției acestora la dezvoltarea generală a țării, la opera de edificare a socialismului și comunismului pe pămîntul patriei noastre.

Prin întreaga sa desfășurare, Plenara Consiliului Național al Științei și Învățământului a reprezentat o nouă și puternică manifestare a adeziunii depline a oamenilor muncii din cercetarea științifică și învățământ la politica internă și externă a partidului și statului nostru, o strălucită expresie a voinței lor de a acționa neabătut, strîns unit în jurul partidului, al secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, pentru înfăptuirea operei istorice de ridicare a României pe noi trepte, superioare, de progres, de civilizație socialistă și comunistă.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU

STIMAȚI TOVARĂȘI,

Plenara Consiliului Național al Științei și Învățămîntului a analizat activitatea desfășurată în acest an pentru realizarea prevederilor planului în domeniul cercetării științifice și al învățămîntului, precum și obiectivele prevăzute pentru anul 1988.

Lucrările plenarei au pus în evidență necesitatea ca, în cele cîteva săptămîni care au mai rămas pînă la sfîrșitul anului, să luăm toate măsurile pentru a asigura îndeplinirea prevederilor planului pe anul în curs și buna pregătire a planului pe anul viitor. În lumina sarcinilor stabilite de plenara din octombrie a Comitetului Central al partidului, a orientărilor și indicațiilor date cu acest prilej de secretarul general al partidului, trebuie să asigurăm ca cercetarea științifică și învățămîntul să aducă o contribuție tot mai importantă la înfăptuirea obiectivelor stabilite de partid în domeniul dezvoltării și modernizării producției, al desfășurării noii revoluții tehnico-științifice și noii revoluții agrare, al ridicării întregii activități economice și sociale la un nivel superior de calitate și eficiență.

Așa cum s-a stabilit și la recenta plenară a Comitetului Central al partidului, în acest an au fost obținute o serie de rezultate bune în dezvoltarea economică a țării. A continuat să se lărgească și să se modernizeze baza tehnico-materială, s-au înregistrat noi progrese pe linia valorificării superioare a materiilor prime și materialelor, au fost realizate noi produse cu caracteristici tehnice și economice superioare. Atît în industrie, cît și în agricultură s-au obținut producții sporite față de cele realizate

anul trecut, ceea ce a determinat creşterea produsului social şi a venitului naţional.

La aceste realizări a contribuit nemijlocit şi activitatea de cercetare ştiinţifică. S-a intensificat asimilarea de maşini şi utilaje, de materiale şi produse destinate exportului şi reducerii unor importuri, precum şi pentru satisfacerea altor cerinţe ale economiei naţionale. Au crescut nivelul tehnic şi calitatea unor produse de bază ale industriei. S-a trecut la aplicarea programelor de organizare şi modernizare, a sporit numărul tehnologiilor avansate aplicate în producţie. Se realizează, cu o anumită depăşire, planul de producţie înfăptuit cu aportul unităţilor de cercetare.

Trebuie spus însă că, deşi s-au obţinut realizări importante, totuşi o serie de obiective de cercetare, înscrise în planul pe acest an, nu au fost realizate şi aplicate în producţie, ceea ce a influenţat buna desfăşurare a activităţii generale. Faptul că, în unele sectoare, planul de producţie nu a fost îndeplinit în întregime, că unele capacităţi de producţie au funcţionat sub parametrii stabiliţi, că într-o serie de ramuri ale economiei naţionale au fost depăşite consumurile normate de materii prime, combustibil şi energie se datorează şi lipsurilor din activitatea de cercetare.

De asemenea, cercetarea poartă răspunderea şi pentru faptul că programele de organizare ştiinţifică şi modernizare a producţiei nu au fost realizate în întregime.

Deşi s-au obţinut multe rezultate bune pe linia cercetării ştiinţifice, în institutele centrale, în unităţile de învaţământ, precum şi în întreprinderi, aceste rezultate n-au fost urmărite cu fermitate şi generalizate pe întraga economie. Dacă Comitetul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie ar fi acţionat cu mai multă exigenţă pentru a-şi îndeplini atribuţiile pe care le are în această privinţă, ar fi sporit şi mai mult eficienţa activităţii de cercetare la dezvoltarea şi modernizarea producţiei, la realizarea planului şi a programelor stabilite.

Trebuie să tragem toate concluziile din activitatea de pînă acum şi să facem ca cercetarea ştiinţifică — într-o strînsă colaborare cu învăţămîntul, cu producţia — să-şi sporească şi mai mult contribuţia la soluţionarea problemelor de bază ale realizării sarcinilor economice, a planurilor de dezvoltare, la înfăptuirea programelor de organizare şi modernizare a producţiei.

STIMAŢI TOVARĂŞI,

În cadrul plenarei am dezbătut şi adoptat proiectul planului de cercetare ştiinţifică şi introducere a progresului tehnic pe anul 1988 — ca parte integrantă a planului naţional unic de dezvoltare economico-socială a ţării.

În pregătirea temeinică şi realizarea tuturor obiectivelor cuprinse în planul pe 1988 o răspundere deosebită revine Comitetului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie şi institutelor centrale. Trebuie concentrate eforturile, în mod deosebit, pe obiectivele şi problemele principale ale realizării planului de producţie, atît în industrie, cît şi în agricultură, pe realizarea integrală a programelor de organizare ştiinţifică şi modernizare — ca o condiţie de cea mai mare importanţă pentru dezvoltarea intensivă a economiei naţionale.

După cum este cunoscut, în cadrul acţiunii de modernizare au fost cuprinse 1600 de întreprinderi. Prin realizarea obiectivelor prevăzute în planurile şi programele de modernizare pentru etapa I s-au obţinut un însemnat spor de producţie, o creştere a productivităţii muncii, precum şi o anumită reducere a cheltuielilor totale. Aceste rezultate puteau fi însă mult mai bune dacă toate obiectivele din aceste planuri de modernizare ar fi fost realizate la termen.

Trebuie să se treacă la măsuri ferme pentru recuperarea rămînerilor în urmă şi realizarea integrală a tuturor obiectivelor stabilite în programele de organizare şi modernizare a producţiei.

Comisia Centrală, care răspunde de coordonarea şi desfăşurarea întregii acţiuni de modernizare a producţiei şi tehnologiilor, trebuie să urmărească în permanenţă modul în care se desfăşoară această activitate, să asigure realizarea tuturor obiectivelor stabilite în programele de modernizare, precum şi obţinerea efectelor economice stabilite. De asemenea, comisiile de organizare şi modernizare din ministere, centrale şi întreprinderi, precum şi cele din profil teritorial trebuie să acţioneze cu toată răspunderea, împreună cu unităţile de cercetare, pentru aplicarea la termenele stabilite a tuturor măsurilor din planurile de modernizare, pentru extinderea şi generalizarea noilor tehnologii, a sistemelor de mecanizare şi automatizare, pentru organizarea ştiinţifică şi desfăşurarea în cele mai bune condiţii a producţiei pe toate fluxurile de fabricaţie.

În toate ramurile economiei naţionale, cercetarea trebuie să participe direct la realizarea în cele mai bune condiţii a prevederilor planurilor de producţie, să contribuie nemijlocit la buna organizare şi perfecţionarea întregii activităţi de realizare a planului pe anul în curs şi pe întregul cincinal.

Cea mai mare atenţie trebuie acordată în continuare asigurării bazei de materii prime necesare economiei naţionale. Se cere o preocupare mai

susținută pentru desfășurarea în bune condiții a cercetărilor geologice — folosind noi tehnici de cercetare geofizică — pentru extinderea lucrărilor în noi zone și la adîncimi tot mai mari, astfel încît să se atingă și să se depășească creșterile de rezerve de țiței, gaze, cărbuni, minereuri metalifere și nemetalifere prevăzute în Programul privind valorificarea superioară și dezvoltarea bazei de materii prime pe perioada 1986—1990.

De asemenea, cercetarea științifică trebuie să aducă o contribuție mult mai însemnată la introducerea în industria minieră a unor tehnologii de extracție care să asigure valorificarea complexă, cu randamente superioare, a tuturor zăcămintelor, inclusiv a celor cu conținuturi mai scăzute de substanțe utile.

Un obiectiv important trebuie să-l constituie creșterea factorului final de recuperare în exploatarea țițeiului, care trebuie să ajungă, în anul 1988, la cel puțin 42 la sută. Totodată, cercetarea trebuie să contribuie la sporirea eficienței forajului de mare adîncime, precum și a extracției hidrocarburilor de pe platforma continentală a Mării Negre.

Pe baza concluziilor desprinse din recentele analize efectuate de conducerea partidului, va trebui să se acționeze cu mai multă fermitate pentru eliminarea neajunsurilor manifestate în sectorul energetic, pentru o participare mai directă și permanentă a cercetării științifice și tehnice la îndeplinirea programelor stabilite, în vederea îmbunătățirii radicale a muncii în acest domeniu. În mod deosebit, se impun măsuri hotărîte pentru creșterea siguranței în funcționarea echipamentelor din centralele electrice, în special din termocentralele pe cărbune, astfel încît toate agregatele energetice să producă la capacitatea stabilită. Trebuie, de asemenea, să se acționeze mai hotărît pentru respectarea normelor aprobate de funcționare a centralelor, pentru reducerea consumurilor proprii, precum și pentru eliminarea pierderilor din rețelele electrice. Activitatea de cercetare trebuie să contribuie mai eficient la realizarea capacităților energetice pe cărbune, a hidrocentralelor și centralelor nuclearo-electrice, să asigure punerea în funcțiune la termen a noilor obiective.

În același timp, este necesar să se urmărească îndeplinirea integrală a programului privind sursele noi și recuperabile de energie și să se extindă domeniile de utilizare a acestora. Să se intensifice cercetările în domeniul energiei solare, al biogazului, energiei vîntului și geotermale, al resurselor energetice refolosibile, care vor trebui să contribuie cu peste 9 milioane tone combustibil convențional în balanța energetică pe anul 1988.

În industria prelucrătoare, un obiectiv de primă importanță al activității de cercetare științifică trebuie să-l constituie modernizarea mai accentuată a produselor și tehnologiilor. În acest scop se impune intensificarea activității de înnoire a produselor din fabricația curentă, aducerea lor la parametri tehnico-economici competitivi, la nivelul celor mai bune realizări pe plan mondial. Cercetarea științifică și tehnologică trebuie să asigure realizarea de mașini și utilaje cu o greutate redusă, consumuri de metal mai mici, rezistență și fiabilitate superioare în exploatare, corespunzător celor mai înalte exigențe ale tehnicii moderne. Cercetarea trebuie să contribuie activ la realizarea în cele mai bune condiții a Programului special de ridicare a nivelului tehnic și calitativ al produselor.

În domeniul metalurgiei, cercetarea trebuie să contribuie la perfecționarea proceselor tehnologice, la asimilarea și realizarea de noi mărci de oțeluri și alte materiale — cum sînt oțelurile speciale, aliajele cu proprietăți deosebite, mecanice și fizico-chimice.

În același timp, este necesar să sporească contribuția cercetării la extinderea fabricației produselor siderurgice cu grad înalt de prelucrare, la asimilarea de noi sortimente de laminate și țevi necesare energeticii nucleare, precum și industriei aviatice și altor ramuri de vîrf.

Un accent deosebit trebuie să se pună pe modernizarea tehnologiilor, care să asigure realizarea unui coeficient de scoatere a metalului de peste 90 la sută.

Un obiectiv esențial trebuie să-l constituie fundamentarea și aplicarea soluțiilor tehnice necesare pentru reducerea consumurilor de cocs și energie, încadrarea în normele stabilite, respectarea tehnologiilor în exploatare și valorificarea tuturor resurselor secundare.

În industria chimică și petrochimică, activitatea de cercetare trebuie să contribuie la promovarea soluțiilor tehnice care permit valorificarea superioară a țițeiului prin asigurarea unui procent de produse albe de 67 la sută, precum și a gazelor naturale, a sării, a metalelor neferoase și a altor materii prime. În mod deosebit se impune să se acționeze pentru dezvoltarea chimiei fine și de mic tonaj, pentru asimilarea sortimentelor speciale de elastomeri, polimeri, fibre și fire sintetice, mase plastice, hîrtie și cartoane tehnice, materiale extrapure și semiconductoare, pentru extinderea și diversificarea producției de coloranți, catalizatori, materiale auxiliare, medicamente, produse cosmetice și altele. Un accent deosebit trebuie să se pună pe înnoirea tehnologiilor mari consumatoare de energie și materii

prime, pe reducerea cheltuielilor de producție, pe realizarea de produse cu calități superioare, competitive cu cele existente pe plan mondial.

În anul 1988, industria de utilaj greu și constructoare de mașini trebuie să atingă un grad de înnoire a producției de peste 60 la sută, iar industria electronică și electrotehnică de 67 la sută. Creșterea indicelui de utilizare a metalului feros trebuie să ajungă, în 1988, la 92,5 la sută. Aceasta impune o preocupare susținută din partea cercetării pentru realizarea integrală a programului de asimilări și modernizări, asigurîndu-se, pe această bază, ridicarea nivelului de tehnicitate al producției de utilaje și instalații tehnologice, de mașini-unelte, motoare, componente electronice, mijloace de automatizare, de aparatură de măsură și control.

În domeniul fizicii și energiei nucleare trebuie să se asigure dezvoltarea celor mai noi aplicații ale fizicii în sectoarele de vîrf ale economiei naționale, prin adîncirea cercetărilor în domeniul neutronilor rapizi, realizarea de noi tehnici pentru obținerea de materiale cu proprietăți speciale, de laseri, materiale sintetice monocristale, superconductoare și alte asemenea materiale. În acest scop, trebuie create colective speciale, interdisciplinare, în cadrul cărora să se asigure o cooperare cît mai strînsă, care să ducă la realizarea tuturor obiectivelor stabilite.

În domeniul industrializării lemnului, cercetarea trebuie să contribuie activ la reducerea consumurilor specifice, la ridicarea nivelului calitativ și la îmbunătățirea finisajelor produselor la valorificarea superioară, cu eficiență ridicată, a masei lemnoase.

De asemenea, în industria ușoară, cercetarea trebuie să aducă o contribuție activă la creșterea productivității, reducerea consumurilor și ridicarea calității produselor, la modernizarea proceselor și tehnologiilor de fabricație, la valorificarea superioară a materiilor prime și materialelor.

Cercetarea trebuie, de asemenea, să contribuie nemijlocit la îmbunătățirea activității în industria alimentară, la valorificarea mai bună a materiilor prime, prin realizarea unei largi game de sortimente de produse alimentare, cu calități nutritive superioare, corespunzătoare cerințelor unei alimentații științifice raționale.

În toate ramurile economiei naționale, cercetarea științifică și tehnică trebuie să asigure generalizarea și aplicarea largă a soluțiilor tehnice și tehnologiilor noi, avansate, care duc la obținerea unor indicatori tehnico-economici superiori, la o eficiență ridicată.

Unitățile de cercetare și proiectare trebuie să participe nemijlocit la normarea tehnică a consumurilor materiale și energetice, la asigurarea — împreună cu centralele și întreprinderile — a tuturor condițiilor pentru încadrarea în nivelurile aprobate prin Programul de normare pentru anul 1988, pentru reducerea în continuare a consumurilor de materii prime și energie. Pentru realizarea normelor din program, unitățile de cercetare și proiectare vor trebui să urmărească permanent modul cum se aplică normele stabilite.

Sarcini importante revin, de asemenea, activității de standardizare și tipizare, care trebuie să se desfășoare pe baza cuceririlor științei și tehnicii moderne și potrivit noilor cerințe ale economiei naționale. Îndeosebi se impune să fie analizate nomenclatoarele mărcilor de oțeluri, în vederea reducerii consumului de elemente de aliere, să se asigure tipizarea a noi grupe de produse — inclusiv componente și subansamble. De asemenea, trebuie să se asigure stabilirea riguroasă a domeniilor de utilizare a materiilor prime și materialelor. Așa cum prevede Programul de ridicare a nivelului tehnic și calitativ al produselor, activitatea de standardizare trebuie să urmărească realizarea produselor la nivelul celor mai înalte exigențe ale progresului tehnologic contemporan, reducerea costurilor și creșterea eficienței economice.

Unităților de cercetare le revine obligația de a-și spori aportul la înfăptuirea programului de valorificare a materialelor recuperabile și refolosibile. Trebuie luate, în toate întreprinderile, măsuri hotărîte care să ducă la utilizarea mult mai largă, în scopuri productive, a acestor resurse. Este pe deplin posibil — și trebuie să facem în așa fel încît, în toate domeniile de activitate, să asigurăm realizarea în bune condiții a programului de recuperări, precum și a programului de recondiționare și refolosire a pieselor de schimb și subansamblelor.

În domeniul agriculturii, cercetarea științifică trebuie să contribuie într-o mai mare măsură la înfăptuirea obiectivelor noii revoluții agrare, la obținerea unor producții agricole ridicate, sigure și stabile, indiferent de variațiile factorilor climatici. Este necesar să se intensifice activitatea de creare a noii soiuri de plante, mai productive și mai rezistente, a noi rase de animale. Cercetarea agro-tehnică trebuie să participe nemijlocit la elaborarea și aplicarea soluțiilor pentru recuperarea unor terenuri neproductive și redarea lor în circuitul agricol, pentru realizarea programului de irigații și alte amenajări funciare, pentru zonarea optimă a producției și mecanizarea complexă a lucrărilor.

Sînt necesare măsuri mai ferme privind îmbunătățirea activității de cercetare și proiectare în dome-

niul investițiilor, urmărindu-se scurtarea termenelor de elaborare a documentațiilor, reducerea consumului de materiale și energie, creșterea gradului de tipizare și mecanizare a lucrărilor. Cercetarea și proiectarea au un rol hotărîtor în stabilirea fermă și fundamentată a domeniilor de folosință a diferitelor soluții constructive și tehnologii de execuție, în proiectarea optimă a fluxurilor de producție, în reducerea generală a costurilor de investiții. În această direcție, institutele de cercetare și proiectare trebuie să acționeze cu mai multă hotărîre și să se încadreze în programele stabilite.

Cercetarea fundamentală în matematică, fizică, chimie, biologie și alte domenii trebuie să se desfășoare în strînsă legătură cu cercetarea aplicativă, deschizînd noi orizonturi și participînd activ și nemijlocit la soluționarea problemelor actuale și de perspectivă ale dezvoltării economico-sociale a țării. Numai îmbinînd strîns cercetarea fundamentală cu cea aplicativă știința românească își va putea îndeplini cu cinste înalta sa misiune în promovarea progresului tehnic modern în întreaga economie, sporindu-și, totodată, contribuția la îmbogățirea tezaurului cunoașterii universale.

În vederea soluționării eficiente și operative a marilor probleme tehnice și economice pe care le ridică revoluția tehnico-științifică modernă, Comitetul Național pentru Știință și Tehnologie, institutele centrale, toate unitățile de cercetare trebuie să asigure — printr-o colaborare mai strînsă cu centralele și întreprinderile — crearea de colective complexe de specialiști din cercetare, proiectare, învățămînt și producție, care să elaboreze soluțiile cele mai corespunzătaore și să asigure ca noile realizări ale științei și tehnicii să fie cît mai rapid valorificate în economia națională.

Cercetarea va trebui să participe în continuare, în mod activ, la cooperarea tehnico-științifică internațională, la realizarea Programului complex al progresului tehnico-științific al țărilor membre ale C.A.E.R., a altor programe de colaborare internațională. Avem încheiate acorduri de colaborare tehnico-științifică cu un mare număr de țări socialiste, cu țări în curs de dezvoltare, precum și cu state capitaliste dezvoltate.

Comitetul Național pentru Știință și Tehnologie institutele centrale, unitățile de cercetare vor trebu să contribuie efectiv la realizarea în bune condiții a acestor acorduri, să urmărească ca această activitate să-și sporească contribuția la dezvoltarea bazei de materii prime și energie și la crearea de noi materiale și tehnologii, la ridicarea generală a parametrilor tehnico-calitativi ai produselor.

Cercetarea științifică și tehnică din țara noastră, mobilizîndu-și larg forțele și acționînd în spirit revoluționar, concentrîndu-și permanent eforturile pe obiectivele de bază, hotărîtoare, din programele de cercetare și modernizare, își va spori necontenit contribuția la îndeplinirea în bune condiții a prevederilor planului pe acest an și pe întregul cincinal, la înfăptuirea hotărîrilor Congresului al XIII-lea al partidului, a Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a României spre comunism.

STIMAȚI TOVARĂȘI,

Acționînd pentru înfăptuirea sarcinilor prevăzute în Programul de asigurare a forței de muncă și perfecționare a pregătirii cadrelor, învățămîntul a adus și aduce o contribuție însemnată în această direcție. În anul școlar 1986—1987, învățămîntul a pregătit pentru economia națională un număr de 280 mii muncitori și specialiști și a contribuit, totodată, la perfecționarea pregătirii forței de muncă din toate domeniile de activitate.

În prezent, principalul obiectiv care trebuie să stea în fața învățămîntului trebuie să fie ridicarea calității pregătirii forței de muncă la nivelul cerut de tehnica modernă. Pentru realizarea acestui obiectiv, va trebui să se pună, în permanență, un accent deosebit pe îmbunătățirea, în continuare, a programelor de învățămînt, a cursurilor și manualelor, prin includerea, alături de cunoștințele de bază, a celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne, asigurîndu-se astfel o bună pregătire teoretică și practică a tinerilor și un orizont profesional și de cultură generală tot mai larg — ceea ce va asigura integrarea lor eficientă, cu bune rezultate, în producție, în viața economico-socială.

Ritmul înalt al înnoirii produselor și tehnologiilor, modernizarea echipamentelor, instalațiilor și capacităților de producție, creșterea complexității tehnice a mijloacelor de producție în general — toate acestea solicită forță de muncă cu un grad ridicat de cultură tehnico-științifică și o temeinică pregătire în specialitate. Economia națională are nevoie de muncitori, tehnicieni, specialiști de cea mai înaltă calificare, capabili să stăpînească și să dezvolte tehnica modernă, în toate domeniile de activitate, să se poată adapta cu ușurință unor schimbări rapide de profil, să acționeze cu egală pricepere în mai multe meserii. În aceste condiții, crește puternic importanța policalificării, precum și a reciclării permanente a tuturor categoriilor de oameni ai muncii.

Îmbunătățirea continuă a pregătirii forței de muncă trebuie să se facă prin integrarea tot mai

strînsă a învățămîntului cu cercetarea și producția. S-au obținut multe realizări în această direcție, dar este nevoie să se acționeze și mai hotărît, să fie valorificate la maximum condițiile create, să se aplice modalități tot mai eficiente pentru realizarea integrării învățămîntului cu cercetarea și producția.

Problema instruirii practice, a formării unor absolvenți care să se integreze cu rezultate bune în producție trebuie să stea permanent în atenția învățămîntului. În această privință este necesar să se realizeze o conlucrare cît mai strînsă a Ministerului Educației și Învățămîntului cu celelalte ministere, care, în calitate de beneficiare, sînt direct interesate în pregătirea temeinică, de specialitate, a absolvenților.

În domeniul cercetării științifice, trebuie să se pună un accent deosebit pe orientarea tematicii de cercetare din programul unic de cercetare științifică, astfel încît activitatea științifică din învățămînt să răspundă cît mai eficient unor cerințe reale ale economiei naționale.

Școala poate și trebuie să-și sporească, totodată, rolul educativ, de formare a concepției materialist-științifice despre lume și viață, a convingerilor comuniste, patriotice, revoluționare, a unei atitudini de angajare responsabilă față de munca întregului popor, de edificare a socialismului și comunismului. Educația trebuie să se realizeze în mod permanent prin muncă și pentru muncă! De felul cum vor fi educați tinerii în școală, în spiritul disciplinei, ordinii și responsabilității, depinde buna lor comportare în producție, în viața economică și socială, în întreaga activitate pentru îndeplinirea planului și programelor de dezvoltare a țării.

Și în viitor trebuie să pornim de la adevărul, subliniat în repetate rînduri de secretarul general al partidului, potrivit căruia știința și învățămîntul constituie factori de cea mai mare importanță ai progresului contemporan. Societatea socialistă multilateral dezvoltată și societatea comunistă pot fi edificate cu succes numai pe baza celor mai înaintate cuceriri ale științei și tehnicii! Numai printr-o intensă activitate de cercetare științifică, printr-un învățămînt bun, printr-o temeinică pregătire a cadrelor, a muncitorilor, a inginerilor, a specialiștilor, prin reciclarea lor continuă vom putea înfăptui în bune condiții marile sarcini și obiective de dezvoltare intensivă a economiei naționale, de ridicare la nivel superior a întregii activități de realizare a hotărîrilor Congresului al XIII-lea, a Programului partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Preocupîndu-se de dezvoltarea economică a țării, de progresul științei, învățămîntului și culturii, partidul și statul nostru acționează, totodată, cu consecvență pentru promovarea fermă a unei politici de pace și largă colaborare internațională. Cercetarea și învățămîntul sînt chemate să-și aducă întreaga contribuție la promovarea acestei politici, la eforturile generale pentru instaurarea unui climat de pace, înțelegere și colaborare în lume. Alături de întregul popor, cercetarea și învățămîntul trebuie să sprijine activ politica și inițiativele României, ale președintelui țării privind oprirea cursei înarmărilor și trecerea la dezarmare nucleară și clasică, soluționarea pe cale pașnică a conflictelor și problemelor litigioase dintre state, lichidarea subdezvoltării și instaurarea noii ordini economice mondiale, cauza păcii și colaborării internaționale.

Asigurarea păcii constituie condiția fundamentală a desfășurării în liniște și cu bune rezultate a activității în toate domeniile. De aceea, trebuie făcut totul pentru apărarea păcii, pentru afirmarea tot mai puternică a politicii de colaborare, înțelegere și pace.

STIMAȚI TOVARĂȘI,

În încheiere, doresc să-mi exprim convingerea că lucrările plenarei Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, concluziile desprinse din dezbateri și măsurile ce vor fi stabilite pe această bază vor ridica la un nivel superior cercetarea tehnico-științifică și învățămîntul românesc, vor spori și mai mult contribuția lor la întreaga activitate de dezvoltare economico-socială a țării.

Să asigurăm ca cercetarea științifică și învățămîntul — asemenea întregului nostru popor — să întîmpine cu realizări tot mai însemnate apropiata Conferință Națională a partidului și cea de-a 40-a aniversare a proclamării Republicii!

Să facem totul pentru înfăptuirea planului pe acest an și pe întregul cincinal, a programelor de dezvoltare multilaterală a patriei, adoptate de Congresul al XIII-lea al partidului, pentru realizarea neabătută a politicii interne și externe a partidului și statului nostru, pentru colaborare și pace în lume! (Aplauze puternice, prelungite).

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și reacțiilor chimice

VIII. Algoritmi pentru determinarea și prognoza reacțiilor chimice

C.Z.: 541.124:51

În problema determinării și prognozei reacțiilor chimice s-au prezentat și dezvoltat trei algoritmi de bază: (1) pentru determinarea centrului de reacție a moleculei substrat, (2) pentru deducerea și evaluarea reacțiilor chimice și (3) pentru determinarea reactantului. S-au descris, de asemenea, algoritmi suplimentari, corelați cu problemele specifice ale algoritmilor principali: generarea automată a substructurilor și instrucțiuni pentru reorganizarea electronilor de valență. Fără să substituie simbolica literală clasică, transpunerea structurilor și reacțiilor chimice în entități matematice este indispensabilă exprimării riguroase a transformărilor chimice elementare și, în general, dialogului cu mașinile electronice de calcul.

Aiming at the determination and prediction of the chemical reactions, three fundamental algorithmus were studied and presented: (1) for the determination of the reaction centre of the substrate molecule, (2) for the deduction and evaluation of the chemical reactions and (3) for the determination of the reagent. Additional algorithms, correlated to the particular problems of the fundamental ones, were also presented: the automatical generation of the substructures and the instructions for the reorganization of the valence electrons. Under the conditions of maintaining the classical literal symbols, the conversion of the structures and chemical reactions in mathematical entities is indispensable to the rigorous expression of the elementary chemical transformations and to the dialogue with electronic computers.

В области определения и прогноза химических реакций было выдвинуто и развито три основных алгоритма: (1) для определения центра реакции молекулы-субстрата, (2) для вывода и оценки химических реакций и (3) для определения реактанта. Были, также, описаны добавочные алгоритмы, связанные со специфическими проблемами основных алгоритмов; автоматическое составление субструктур и инструкции для реорганизации валентных электронов. Не подменяя классическую буквенную символику, переведение структур и химических реакций на математическую формулировку является необходимым для точного вырсжения элементарных химических превращений и, вообще, для диалога с электронновычислительными машинами.

Problema determinării reacțiilor chimice și a prognozei produșilor de reacție prin metode de calcul, bazate pe simbolica matematică riguroasă a structurilor și transformărilor chimice, a fost rezolvată cu succes de F r i e d e r i c h și U g i, prin folosirea operatorilor matriciali de reacție [1]. Aceiași autori au publicat un program complet (SEARCH) pentru calculator, care se caracterizează printr-o extindere considerabilă a pașilor, adreselor, subrutinelor etc. S-a constatat ulterior, că matricile de reacție pot fi completate prin codurile introduse de procesul reorganizării electronilor (REEL), prin care se modifică stările de valență din vectorii atomici, ceea ce elimină într-un număr mare de cazuri ambiguități inerente metodelor bazate pe operatorii matriciali de reacție [2].

În cadrul acestui articol se fac și o serie de referiri bibliografice anterioare [1]. Scopul nu este însă să se descrie istoricul evoluției problemei, ci mai mult să prezinte un set de algoritmi care se folosesc la întocmirea programelor de calcul, consacrate determinării și prognozei reacțiilor chimice. Aceste programe (de tip SEARCH [1]) stau la baza sistemelor expert în chimie, care operează cu ajutorul dispozitivelor electronice de calcul. Este un avantaj particular al chimiei să poată beneficia de o asemenea disponibilitate, datorată posibilității de exprimare a structurii și reacțiilor chimice prin simboluri matematice constituite în special din grafuri și matricile care le corespund. Programele întocmite pînă acum în această direcție, deși rezolvă cu un succes deosebit o serie largă de probleme importante ale aspectelor fundamentale ale chimiei, sînt susceptibile de perfecționări menite să micșoreze tot mai mult dependența chimistului de materialul documentar orientativ, cu proporții gigantice în momentul de față (se cunosc acum 7 milioane structuri) cel puțin în faza incipientă de testare a unor premize inițiale și de verificare a ipotezelor de lucru. Metodele de calcul electronic au fost introduse însă și în problemele specifice documentării, ceea ce oferă șansa unică, printre disciplinele științifice, a rezolvării problemelor bibliografice combinate cu aspectele de bază ale domeniului studiat.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM-București.

1. Algoritm pentru determinarea centrului de reacție

În studiul reacțiilor chimice problema cea mai importantă este să se determine centrul de reacție din substratul structural al moleculei eductului. Este deci necesar să se poată dispune de o metodă de calcul, bazată pe un program specific, prin care să fie posibilă determinarea automată a centrului de reacție al oricărei molecule. În întocmirea unui astfel de program o importanță deosebită o are stabilirea algoritmului care reprezintă fondul logic al problemei și pe care se bazează întregul sistem de programare.

În literatură, se găsesc date asupra modului de structurare a algoritmilor necesari determinării centrului de reacție [1, 2]. S-au publicat, de asemenea, programe integrale de calcul [1], cum s-a arătat în partea introductivă. Din cauza extinderii foarte mari a programelor, această lucrare se ocupă de studierea principiilor de bază ale cadrului algoritmilor folosiți în problema determinării părții active din structura moleculară a unei combinații chimice.

Date extinse asupra algoritmului prescurtat sub denumirea RECENT (Determination of the Reaction Center) pot fi găsite în [1, 2]. Acesta se compune din trei propoziții.

(1) Ordonarea substructurilor moleculare pînă la nivelul $n = 1$.

(2) Găsirea vectorului atomic (AV) pentru substructura $n = 1$.

(3) Determinarea stării de valență a fiecăreia dintre cele două componente ale vectorului atomic. Pentru clarificarea aspectelor specifice ale acestui algoritm se prezintă detaliile care caracterizează fiecare propoziție luată separat. Se includ, de asemenea, algoritmi suplimentari (GEN), prin care se rezolvă cerințe particulare care apar în realizarea treptelor care compun subansamble ajutătoare.

1.1. PRIMA PROPOZIȚIE

Divizarea moleculei în ansamble (nivele) de substructuri

Într-o lucrare anterioară [3] s-a arătat corelația dintre o structură moleculară și un graf, precum și diversele forme matriciale ale grafului molecular. Se știe din teoria grafurilor că se poate efectua o descompunere în subgrafuri pînă la nivelul cel mai inferior de complexitate, reprezentat de două noduri legate printr-o linie. În mod similar, o moleculă se poate descompune treptat în substructuri, care, în același timp, reprezintă fragmentele din care se poate reface molecula inițială. Ca exemplu, în figura 1, se arată descompunerea în fragmente a moleculelor de formaldehidă și acid cianhidric [1, 4].

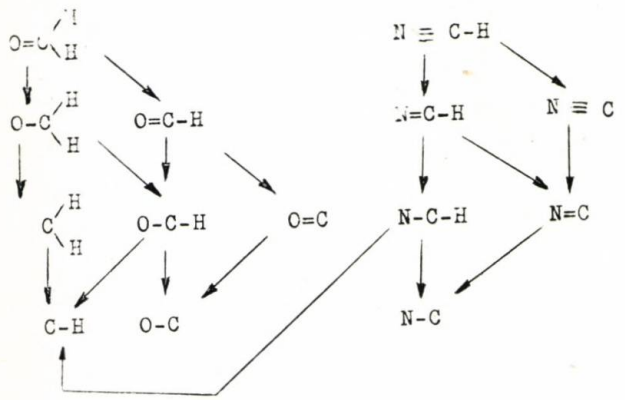


Fig. 1. Descompunerea moleculelor de formaldehidă și acid cianhidric în substructuri, pînă la vectorii atomici.

Prin procedeul descompunerii în fragmente se poate găsi centrul de reacție al oricărei molecule, indiferent de natura acesteia sau a numărului de atomi din care este formată. Această metodă se bazează pe faptul că orice reacție se poate produce pe un centru format din doi atomi ($A_i - A_j$), unde este posibilă o regrupare a electronilor de valență.

În vederea găsirii centrului de reacție al unei molecule cu ajutorul unor procedee automate, bazate pe programe de calculatoare, s-a propus algoritmul denumit GEN (generarea automată a substructurilor) [1, 2]. Acest algoritm conține următoarele propoziții [1]:

Algoritmul GEN

1. Se determină numărul n al legăturilor conținute în molecula inițială.

2. Se stabilește într-o ordine determinată mulțimea subcomponentelor care conțin cele n legături, atît în moleculele întregi, cît și în fragmentele lor, care sînt incluse în tabelul categoriei de grupe ale substructurilor pe nivelul considerat (Structure Families, SF).

3. Se explorează succesiunea nivelelor de la valori mai mari la cele imediat inferioare, obținute prin excluderea nodului și liniei marginale din grupul de fragmente în care este inclusă substructura considerată.

4. Se repetă succesiv propoziția 2 pînă la valoarea $n = 1$, pentru care vectorii sînt formați din grupe biatomice $A_i - A_j$, cînd procesul este terminat.

Programul de calcul, cu ajutorul căruia se pot găsi fragmentele pe baza listelor ce conțin mulțimile ordonate ale substructurilor, rezultate din divizarea formațiilor moleculare, a fost publicat *in extenso* în [1]. Probleme corelate cu aceste programe și modul lor de întocmire pot fi găsite în [5—7].

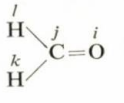
1.2. A DOUA PROPOZIȚIE

Găsirea substructurilor la nivelul vectorilor atomici

Prin operațiile indicate de prima propoziție se obține o serie de grupe biatomice (vectori atomici, *VA*) de tipul: C—H, C—O, C = O, C—Hal, C—N, C = N, N—H, O—H etc. Acești vectori atomici sînt incluși într-un tabel care se introduce în memoria calculatorului. Operația se continuă mai departe cu ajutorul unor tabele prin care se codifică substructurile după graful care le corespunde. Astfel, în cazul moleculei de formaldehidă (figura 1) se obține lista legăturilor din tabelul 1.

Tabelul 1

LISTA LEGĂTURILOR DINTRE ATOMI ÎN MOLECULA DE FORMALDEHIDĂ

	A_i	A_j	A_j	A_j	A_k	A_l	specia atomică
	A_j	A_i	A_k	A_l	A_j	A_j	specia atomică legată
	2	2	1	1	1	1	numărul de legături
	O	C	C	C	H	H	simbolul literal
	C	O	H	H	C	C	simbolul legat
	2	2	1	1	1	1	numărul de legături

Tabelul legăturilor se bazează pe vectorul atomic ordonat, compus din două specii atomice, scrise pe verticală. În partea de jos se notează elementul cu numărul atomic cel mai mic. Vectorul atomic se codifică astfel: prima cifră din paranteză, arată de regulă numărul atomic cel mai mic, deci pe acela al elementului de jos, după aceea se notează numărul legăturilor care reunesc atomii, iar la urmă numărul atomic cel mai mare. În tabelul 2 se prezintă o parte dintre vectorii atomici care se întîlnesc mai des în practică [2]. Între atomii care constituie vectorul atomic pot exista următoarele tipuri de legături: simplă (*s*), dublă (*d*) sau triplă (*t*). Numărul electronilor neparticipanți în legături se notează cu *n*. Pentru vectorul $\left|\begin{matrix}A_j\\A_i\end{matrix}\right|$ se consideră o legătură de tipul σ; în cazul unei duble legături $\left|\begin{matrix}A_j\\\|\\A_i\end{matrix}\right|$ una dintre acestea este σ, cealaltă π și în fine în vectorul de tipul $\left|\begin{matrix}A_j\\\|\|\\A_i\end{matrix}\right|$ o legătură este σ și două π.

Tabelul 2

TIPURI DE VECTORI ATOMICI

$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	Marcaj	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	Marcaj	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	Marcaj	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	Marcaj	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	Marcaj	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} A_j \\ \vdots \\ A_i \end{vmatrix}$
H H	(1,1,1)	H B	(5,1,1)			O O	(8,1,8)	(8,2,8)	H Al	(13,1,1)			C P	(15,1,6)	(15,2,6)	(15,3,6)
C H	(1,1,6)	B B	(5,1,5)			F O	(8,1,9)		C Al	(13,1,6)			N P	(15,1,7)	(15,2,7)	
N H	(1,1,7)	C B	(5,1,6)			F F	(9,1,9)		N Al	(13,1,7)			O P	(15,1,8)	(15,2,8)	
O H	(1,1,8)	N B	(5,1,7)			H Na	(11,1,1)		O Al	(13,1,8)			F P	(15,1,9)		
F H	(1,1,9)	O B	(5,1,8)			C Na	(11,1,6)		F Al	(13,1,9)			P P	(15,1,15)		
P H	(1,1,15)	F B	(5,1,9)			O Na	(11,0,8)		Cl Al	(13,1,17)			S P	(15,1,16)	(15,2,16)	
S H	(1,1,16)	Cl B	(5,1,17)			F Na	(11,0,9)		Br Al	(13,1,35)			Cl Cl	(15,1,17)		
Cl H	(1,1,17)	Br B	(5,1,35)			Cl Na	(11,0,17)		I Al	(13,1,53)						
Br H	(1,1,35)	C C	(6,1,6)	(6,2,6)	(6,3,6)	Br Na	(11,0,35)		H Si	(14,1,1)						
I H	(1,1,53)	N C	(6,1,7)	(6,2,7)	(6,3,7)	I Na	(11,0,53)		C Si	(14,1,6)						
Li Li	(2,1,2)	O C	(6,1,8)	(6,2,8)	(6,3,8)	H Mg	(12,1,1)		N Si	(14,1,7)						
H Li	(2,1,1)	F C	(6,1,9)			C Mg	(12,1,6)		O Si	(14,1,8)	(14,2,8)					
C Li	(2,1,6)	S C	(6,1,16)	(6,2,16)		N Mg	(12,1,7)		F Si	(14,1,9)						
N Li	(2,1,7)	Cl C	(6,1,17)			O Mg	(12,1,8)		Si Si	(14,1,14)						
O Li	(2,1,8)	Br C	(6,1,35)			Mg Mg	(12,1,12)		P Si	(14,1,15)						
F Li	(2,1,9)	I C	(6,1,53)			Cl Mg	(12,1,17)		S Si	(14,1,16)						
Cl Li	(2,1,17)	N N	(7,1,7)	(7,2,7)	(7,3,7)	Br Mg	(12,1,35)		Cl Si	(14,1,17)						
H Be	(3,1,17)	O N	(7,1,8)	(7,2,8)		I Mg	(12,1,53)		Br Br	(14,1,35)						
Cl Be	(3,1,17)	F N	(7,1,9)						I Si	(14,1,53)						

Un anumit tip al centrului de reacţie nu este complet determinat, decît după ce se indică tipul de hibridizare, corespunzător legăturii, numărul de coordinaţie al atomului în vectorul atomic şi datele complete privind starea de valenţă a aceluiaşi atom. În cazul de faţă prin starea de valenţă a atomului se înţelege o configuraţie electronică specifică ce rezultă prin formarea legăturilor centrului atomic în starea moleculară, radicalică sau ionică în care se găseşte. De obicei, starea de valenţă se determină în mod intuitiv. Astfel, în cazul unei molecule, de exemplu H—$\overline{O}$—H, se îndepărtează adiabatic (deci fără reorganizarea electronilor) cei doi atomi de hidrogen. Cei şase electroni exteriori sînt distribuiţi astfel: în două perechi electronice şi cîte unul dintre cei doi rămaşi, în doi orbitali de legătură cu hibridizare sp^3.

1.3. A TREIA PROPOZIŢIE

Determinarea stării de valenţă a atomului

Starea de valenţă (VS) a unui atom în vectorul atomic din care face parte este o dată caracteristică importantă. În cazul centrului de reacţie, participarea atomului la o transformare chimică se face prin orbitalii de graniţă.

La baza întocmirii unui tabel al stărilor de valenţă stau datele care se cunosc din ansamblul combinaţiilor chimice şi al stărilor intermediare în care se poate găsi atomul care participă într-o reacţie chimică. Pentru exemplificare se arată în tabelul 3 semnificaţia simbolurilor prin care se exprimă starea de valenţă în care se poate găsi un element chimic (a se vedea partea precedentă* a acestei serii). Semnificaţia pe care o are modul de întocmire a acestui tabel reiese clar din denumirile capetelor de coloană şi exemplele de compuşi în care atomul poate fi găsit în concordanţă cu notaţia simbolică adoptată. În prima coloană a acestui tabel se indică o marcare numerică, adoptată pentru a caracteriza starea de valenţă a elementului. O prezentare mai completă este dată în tabelul 4. În această situaţie vectorul atomic se notează (16, 1, 8) pentru S—O, (16, 2, 6) pentru S = O etc. În [2] s-a propus şi o altă metodă de notare a vectorului atomic. Această metodă prezintă avantaje în folosirea ei ca element constituient în programele de calcul. După noua procedură notaţia vectorilor atomici pe baza datelor din tabelul 4 devine:

$\rightarrow$C—$\overline{O}$—, $\rightarrow$C—$\overline{O}^-$, $\rightarrow$C—$\overline{O}^+$—, $\rangle C^+$—$\overline{O}$—, $\rangle$C=$\overline{O}$,

(28, 1, 6), (28, 1, 3), (28, 1, 14), (27, 1, 6), (36, 2, 8),

=C=$\overline{O}$, $\overline{C}$=$\overline{O}$

(39, 2, 8), (17, 2, 8)

Prima cifră din paranteză reprezintă poziţia stării de valenţă a primului atom, cifra a doua arată numărul legăturilor interatomice, iar cifra a treia poziţia stării de valenţă a celui de-al doilea atom (după notaţia adoptată în tabelul 4). Tabelul 4 este o formă matricială simplificată a unei liste mai complete a stărilor de valenţă (a se vedea Partea VI) [8]. Sînt cuprinse în acest tabel 47 de poziţii dintre cele 139 mai detaliate, care corespund formei în care un atom poate să se situeze într-o formă moleculară dată. Aceste poziţii sînt ordonate ca indecşi pe coloana care cuprinde şi simbolul grafic al stării de valenţă în care se poate afla atomul. Linia matricii este indexată prin simbolul elementelor chimice şi

Tabelul 3

O PARTE A STĂRILOR DE VALENŢĂ ALE COMPONENTELOR INDIVIDUALE ÎN VECTORUL ATOMIC (CH)

Atom	Nr. *SV*	Hibridizare	Starea de valenţă *nsdt*	Sarcina formală	Nr. de coordinaţie	Simbol	Exemple practice
$\overline{H}$	*v*24		(0000)	+1	0	H^+	
	*v*25*R*		(0000)	0	0	$H^\bullet$	
	*v*25		(0100)	0	1	H—	H—H, R—H, H—,
	*v*11		(2000)	—1	0	$\overline{H}^-$	NaH
	⋮						
$\overline{C}$	*v*13	sp^2	(2200)	0	2	$\overline{C}\langle$	$\overline{C}H_2$, $\overline{C}Cl_2$
	*v*14	sp^3	(2300)	—1	3	$\overline{C}\leftarrow$	C^-H_3
	*v*17	sp^2	(2010)	0	1	$\overline{C}$ =	$\overline{C}$ = O
	*v*18	sp^2	(2110)	—1	2	—$\overline{C}^-$ =	R—$\overline{C}$ = O^-
	*v*23	*sp*	(2001)	—1	1	$\overline{C}^-\equiv$	$\overline{C}^-\equiv$ CH, $\overline{C}^-\equiv$ N, ($\overline{C}^-\equiv$ O)
	*v*27	sp^3	(0300)	+1	3	$\rangle C^+$—	C^+H_3
	*v*28*R*	sp^3	(1300)	0	3	$\rightarrow C^\bullet$	$C^\bullet H_3$
	*v*28	sp^3	(0400)	0	4	$\rangle C\langle$	CH_4
	*v*29	dsp^3	(0500)	+1	5	$\rangle C^+\leftarrow$	C^+H_5
	*v*36	sp^2	(0210)	0	3	$\rangle C$ =	$H_2C = CH_2$, CH_3CHO, $\rangle C = O$
	*v*36	sp^2	(0200)	0	3	$\rangle C$ =	C_6H_6
	*v*39	*sp*	(0020)	0	2	= C =	O = C = O, $H_2C = C = O$, HN = C = O
	*v*45	*sp*	(0210)	0	2	— C $\equiv$	HC $\equiv$ CH, H—C $\equiv$ N
	⋮					⋮	

Tabelul 4

TABEL RESTRÎNS AL FORMELOR DE VALENȚĂ ALE ATOMILOR

Nr.	Simbol	$\frac{VVS}{nsdt}$	H 1	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	K 19	Ca 20	Br 35	I 53
1	2	3	4																		
1		8000							1	1						1	1			1	1
2		6000							1	1						1					
3		6100						1	1	1						1	1				
4		6200														1			1	1	
5		4100						1	1						1	1					
6		4200						1	1	1					1	1	1			1	1
7		4300															1			1	1
8		4010						1	1	1					1	1					
9		4110														1	1			1	
10		4001																			
11		2000										1		1							
12		2100																			
13		2200					1	1						1	1						
14		2300					1	1	1					1	1	1					
15		2400														1					
16		2500														1	1			1	1
17		2010					1	1						1	1						
18		2110					1	1	1					1	1	1					
19		2210							1						1	1					
20		2020													1	1					
21		2120														1	1			1	1
22		2030																			
23		2001					1	1	1												
24		0000	1	1	1	1	1				1	1	1				1	1			
25		0100	1	1		1					1	1						1	1		
26		0200		1	1						1							1			
27		0300			1	1	1						1	1		1					
28		0400			1	1	1	1			1	1	1	1	1	1					
29		0500					1						1	1	1	1					
30		0600										1	1	1	1	1					
31		0700																			
32		0800																			

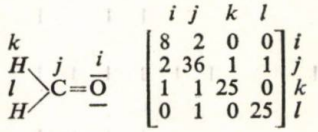
urmare tabelul 4

1	2	3	4
33		0900	
34	$=A$	0010	
35	$=A-$	0110	1 1
36		0210	1 1 1 1 1
37		0310	1 1 1 1
38		0410	1
39	$=A=$	0020	1 1 1
40		0120	1 1
41		0220	1 1
42		0030	1
43		0130	1 1 1
44	$\equiv A$	0001	1
45	$\equiv A-$	0100	1 1
46		0201	
47		0301	1 1

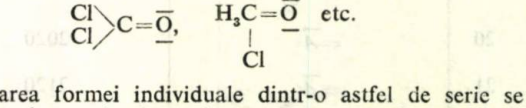
VVS — vectorii stărilor de valență; *n* — numărul de electroni neparticipanți; *s* — numărul legăturilor simple; *d* — numărul legăturilor duble; *t* — numărul legăturilor triple.

numărul atomic ce le corespunde. Astfel în starea $\boxed{A}$, notată cu 1 se pot găsi atomii (indicația 1 în matrice) de O(8), F(9), S(16), Cl(17), Br(35) și I(53); în starea $= X =$, notată cu 39 se pot găsi atomii de C(6), N(7), și P(15), și așa mai departe. Ultima coloană a tabelului este notată cu vectorul stării de valență (*nsdt*). După cum s-a arătat mai sus, prima cifră arată numărul de electroni neparticipanți, cifra a doua numărul legăturilor simple, cifra a treia numărul legăturilor duble, iar cifra a patra numărul legăturilor triple.

Cu datele din tabelul 4 se poate construi o matrice specială denumită BVS (Bond and Valence State Matrix) [2] prin analogie cu matricea BE (Bond and Electron Matrix). În această matrice nu se mai notează pe diagonală electronii neparticipanți, ca în tipul *BE*, ci simbolul stării de valență (*VS*) din tabelul 4. Astfel pentru molecula de formaldehidă, matricea BVS este [2]:



Cantitatea de informație devine în felul acesta mai consistentă, dar în construirea matricii se folosesc elemente notate convențional (tabelul 4). Din acest motiv, această formă de matrice este utilă mai ales în cazul construirii programelor de calcul, în care se folosesc în mod curent subrutine și tabele ajutătoare de date. Într-adevăr prin acest procedeu se poate face o distincție între forme moleculare care conțin vectori atomici comuni. De exemplu, pentru combinațiile carbonilice există vectorul atomic comun $AV\ \rangle C{=}O$ (28, 2, 8), cu variantele $=C{=}\overline{O}$ (39, 2, 8) și $\overline{C}{=}\overline{O}$ (17, 2, 8). Există de fapt mai multe structuri ce conțin AV CO (28, 2, 8) și CCl (28, 1, 3) ca:



Precizarea formei individuale dintr-o astfel de serie se poate face doar prin determinarea altor vectori atomici.

2. Algoritm pentru deducerea reacțiilor chimice

Orice reacție chimică semnifică o modificare a centrului de reacție caracteristic unei structuri moleculare. Modificarea este exprimată prin simbolul matematic reprezentat de operatorul matricial de reacție. Acesta ține evidența ruperii și formării legăturilor, de asemenea a oricăror modificări în structura electronică a ansamblului de reacție.

Un program de calculator care are drept scop automatizarea rezolvării modului în care se produce o reacție chimică are ca element de bază conversia stărilor de valență, care se produce în centrul de reacție. Primul program de acest fel denumit LHASA (Logic and Heuristics Applied to Synthetic Analysis) [9] a luat în considerație transformarea obișnuită *ab initio* care trebuie să fie în corespondență univocă cu operatorul matricial de reacție, prin respectarea condițiilor caracteristice ale stărilor de valență a elementelor centrului de reacție. Același punct de plecare a stat la baza programelor EROS (Elaboration of Reactions for Organic Synthesis) [10], cu varianta ASSOR (Allgemeines System zur Simulation organischer Reaktionen) [4, 10, 11] în care matricile R nu se mai folosesc sub formă de combinații liniare a elementelor de bază, a programului AHMOS (Automatisierte heuristische Modellierung organisch-chemischer Synthesen) [12], a programului CICLOPS (Computers in Chemistry, Logic Oriented Planning of Syntheses) [13, 14] și a programului ESRE (Elementary Steps of Reorganisation of Valence Electrons) [2].

Principiul de bază al programului ESRE constă în aceea că la baza oricărei reacţii chimice se află interacţiunea dintre o specie donoare şi una acceptoare. În toate reacţiile chimice participă numai orbitalii de graniţă ai electronilor în atom: HOMO (Heighest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) şi SOMO (Heighest One-electron Occupied Molecular Orbital or Radical). În acest sens problema care se pune este să se traducă în limbaj matematic modificările în orbitalii de frontieră ai atomilor din centrul de reacţie prin modificarea stărilor de valenţă (*VS*). În limbajul programării, aceasta înseamnă să se introducă printr-un pas operativ transferul unuia sau a doi electroni. După cum rezultă din tabelul 4 atomul unui element posedă stări de valenţă foarte diferite, prin modul de legare şi poziţia pe care o ocupă în cadrul moleculei din care face parte. Ca un corolar al transformărilor chimice este faptul că orice modificare a stării unui atom, dintr-un vector atomic, se reflectă în mod univoc în starea de valenţă a celuilalt atom al vectorului considerat, de asemenea a stării celorlalţi atomi care constituie centrul de reacţie.

Algoritmul ESRE se compune din şapte propoziţii [2], pentru formularea cărora se folosesc notaţiile următoare:

SV — starea de valenţă

VA(A_iA_j) — vectorul atomic

MCESV — matricea conversiei elementare a stărilor de valenţă ale atomului

CSV — codul stării de valenţă a atomului

VSV — vectorul stării de valenţă a atomului

DVSV — diferenţa vectorilor stărilor de valenţă ale atomilor

COMB — algoritmul pentru combinarea stărilor de valenţă a atomilor.

Ca şi în cazul algoritmului RECENT, se enumeră mai întîi cele şapte propoziţii ale algoritmului ESRE:

(1) Pentru evaluarea *SV* admise ale atomilor care formează *VA*(A_i, A_j), din totalitatea MCESV ale atomilor, se alege submatricea *MCESV* a stărilor de valenţă corespunzătoare speciei A_i.

(2) Din matricea *SV* ale speciei A_i se determină subgraful conversiei elementare a *SV* a atomilor din centrul de reacţie cu atomul A_i: nodul grafului arată semnul *CSV* şi vectorul *VSV*. Se deosebeşte grafic starea stabilă de cea radicalică şi de stările cu sarcină, care sînt acum instabile, suferind conversii ulterioare.

(3) Pentru fiecare linie, care leagă două noduri, se determină diferenţa vectorilor $VSV_1 - VSV_2$, care reprezintă evaluarea liniei subgrafului.

(4) Pe linia directoare a pasului elementar de reorganizare a electronilor de valenţă (*ESRE*) se determină din poziţia „diferenţa vectorilor stărilor de valenţă" (*DVSV*) natura treptelor elementare de reorganizare a electronilor.

(5) Se stabileşte notaţia caracteristică *ESRE*. Prin poziţia „execută trepta următoare de donare a electronilor" se stabileşte, de la primul pas la pasul *n*, pe acela presupus pentru tipul reacţiei heterolitice (1), radicalice (2) şi reacţiilor redox mono- (3) sau bielectronice (4).

(6) Paşii (1) şi (5) ai algoritmului *ESRE* se deduc pentru al doilea atom A_j al vectorului atomic considerat *VA*(A_i, A_j).

(7) Se trece la procedeul *COMB*.

Fiecare dintre propoziţiile enumerate implică o serie de caracteristici de care trebuie să se ţină seamă în cazul folosirii acestui algoritm. Ca şi în cazul algoritmului *RECENT* şi în acest caz se folosesc algoritmi suplimentari în vederea furnizării de date necesare în construirea ansamblului programului de calcul.

2.1. PRIMA PROPOZIŢIE *ESRE*

Alegerea matricii conversiei elementare a stărilor de valenţă a atomului

În tabelul 4 se prezintă 47 de propoziţii referitoare la stările de valenţă a unui atom în cadrul structurii moleculare din care face parte. Pentru fiecare atom este posibil să se găsească acele forme pe care le poate lua în cadrul unor structuri determinate sau ca forme tranzitorii pe parcursul reacţiilor chimice în care participă. Pentru atomul de carbon se pot găsi 15 forme de valenţă, la care se mai adaugă încă patru forme radicalice, obţinîndu-se astfel 19 noduri ale grafului. Pentru construirea grafului stărilor de valenţă ale atomului de carbon este necesar însă să se stabilească şi succesiunea tranziţiilor dintre aceste forme care marchează liniile grafului. Pe această bază s-a obţinut graful din figura 2 *a*. În locul formelor grafice ca elemente ce constituie nodurile grafului se pot folosi numerele de cod ale vectorilor stărilor de valenţă (*VSV*), figura 2 *b*. Tranziţiile dintre stări sînt exprimate de matricea conversiilor elementare ale stărilor de valenţă ale elementelor atomice, prezentată în tabelul 5.

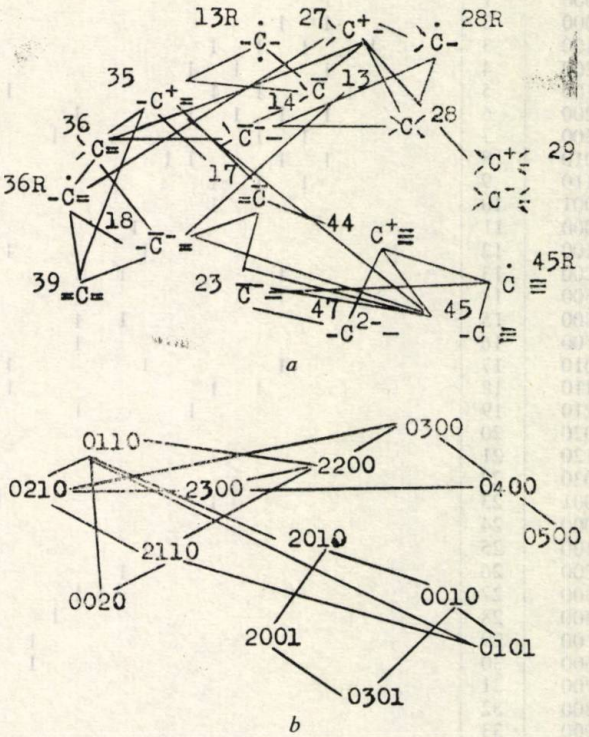


Fig. 2. Subgraful conversiilor elementare ale stărilor de valenţă:
(*a*) Simboluri literale; (*b*) coduri numerice ale vectorilor de valenţă.

Găsirea modului în care poate să reacţioneze un atom în diverse combinaţii este o problemă pentru rezolvarea căreia se foloseşte matricea stărilor de valenţă, dată în tabelul 4. În cazul oxigenului, dacă se includ şi stările radicalice, se găsesc 15 stări pentru care conversiile posibile sînt găsite în primul pas cu ajutorul matricei din tabelul 5. Se începe cu tabelul 4, unde pot fi găsite stările care se acordă cu formele pe care le poate lua oxigenul în diferite situaţii. De exemplu, în general, starea de valenţă 5 poate trece în 2, 6, 12 şi 17; pentru atomul de oxigen nu sînt însă posibile stările 13 şi 17. O parte dintre stările găsite pot să corespundă unor formaţii instabile, cum sînt cele cu sarcini necorelate sau electroni neîmperechiaţi. În asemenea situaţii, procesul se repetă, pînă la pasul de ordinul *n*. Dar, în mod obişnuit, nu se lucrează cu atomii individuali A_i, $A_j \cdots$, ci cu vectorii atomici *VA* (A_i, A_j).

Conversia stărilor de valenţă ale unui atom A_i în cadrul vectorului atomic este un element cuprins în submulţimea stărilor de valenţă $SV(A_i)$ care se stabileşte empiric. În acest sens, este necesar ca la întocmirea acestei mulţimi să se ţină seamă ca stările selectate să nu fie în dezacord cu orbitalii moleculari posibili ai elementelor ce compun vectorul din care face parte specia A_i. Dacă se găsesc stări posibile, care însă nu au fost cunoscute anterior, atunci este posibil să se construiască cu ajutorul lor noi reacţii chimice în care poate să participe evenimentul considerat.

Se consideră în algoritmul de faţă vectorii individuali care rezultă din fragmentarea mai multor combinaţii carbonilice ca aldehide, cetone şi acizi organici. Se poate lua un atom din acest vector pentru care să se construiască subgraful stărilor de valenţă care-i corespund. După această operaţie, etapa următoare este cuprinsă în propoziţia 6 a acestui algoritm, care se referă la construirea subgrafului corespunzător celui de-al doilea atom A_j, care, în cazul de faţă, este oxigenul.

Tabelul 5

MATRICEA CONVERSIILOR ELEMENTARE ALE STĂRILOR DE VALENȚĂ ALE ELEMENTELOR ATOMICE

VS	v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	12	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
8000	1			1																																												
6000	2			1		1																																										
6100	3		1	1		1		1																																								
6200	4			1			1		1																																							
4100	5		1			1		1										1																														
4200	6			1		1		1		1					1					1																												
4300	7				1		1									1																															
4010	8			1		1				1	1								1					1																							
4110	9				1		1		1											1																												
4001	10								1																																							
2000	11											1													1																						
2100	12											1						1								1										1											
2200	13					1							1		1				1								1										1										
2300	14					1									1				1							1																				
2400	15												1		1												1										1										
2500	16														1														1									1									
2010	17					1						1						1					1													1								1			
2110	18						1		1									1		1	1																		1		1	1			1		
2210	19									1					1					1		1																		1			1				1	
2020	20																			1		1																					1				
2120	21																			1	1		1																					1	1			
2030	22																					1																								1			
2001	23									1									1																											1		
0000	24																									1																					
0100	25											1														1		1								1											
0200	26												1													1		1								1											
0300	27													1	1													1		1																	
0400	28															1													1		1															
0500	29																	1												1		1														
0600	30																	1													1															
0700	31																															1														
0800	32																																1													
0900	33																																	1												
0010	34												1															1									1								1		
0110	35																	1									1							1	1			1					1			
0210	36													1					1									1								1	1		1						1		
0310	37															1					1									1							1		1		1					1	
0410	38															1		1												1								1									
0020	39																	1																					1		1						
0120	40																				1	1																		1		1	1	1				
0220	41																						1																	1		1		1				
0030	42																						1	1																	1		1					
0130	43																							1																		1	1					
0001	44																		1																					1						1		
0101	45																			1					1															1					1		
0201	46																				1																				1					1		1
0301	47																																									1					1	

2.2. A DOUA PROPOZIȚIE *ESRE*

Construirea subgrafului conversiei elementare a stărilor de valență a atomilor

Pentru a depăși etapa inductivă care a fost folosită la deducerea matricii transformării elementare a stărilor de valență este necesar să se folosească o altă treaptă a programului de calcul. În locul subgrafului din figura 2 se lucrează acum cu submatricea stărilor de valență ale atomului A_i. Toate formele după care se efectuează transformările din $SV(A_i)$ inițiale, se recunosc prin forma vectorilor stărilor de valență. În cazul transformărilor heterolitice ale atomului de oxigen s-a întocmit tabelul 6.

Matricea inițială cu elementele numerice (0,1) s-a aranjat prin folosirea codului alfanumeric (de tipul $1D_N$) pe forma cea mai bogată în informație (a se vedea pasul 4 al algoritmului *ESRE*).

2.3. A TREIA PROPOZIȚIE *ESRE*

Calculul diferenței vectorilor stărilor de valență a atomilor ca rezultat al procesului de conversie

În submatricea conversiei elementare a stărilor de valență a atomului s-a adăugat o coloană pentru diferența vectorilor stărilor de valență (tabelul 6). Reorganizarea electronilor prin conversia stărilor de valență a atomilor se transpune în model la fel ca pentru transferul elementar real.

Ca și în cazurile precedente, cu n și s s-a notat transferul bielectronic în cazul proceselor heterolitice și reacțiilor redox bielectronice. Rezultă că $n/2$, $s/2$ reprezintă transferul unui singur electron. În tabelul 7 se prezintă diferența stărilor de valență în cazul instrucțiunilor privind reorganizarea electronilor, denumit procedeul *REEL* [2].

2.4. A PATRA PROPOZIȚIE *ESRE*

Din poziția diferenței stărilor de valență se determină natura treptelor elementare de reorganizare a electronilor

Informațiile asupra modificărilor care se produc în cursul reacțiilor chimice sînt conținute în tabelul 7, sub forma a 22 de tipuri de *DVSV* notate ca perechi de procese care exprimă transformarea din vectorul atomic. Primul proces se referă la A_i. Dacă între speciile A_i și A_j se scindează o legătură, atunci diferența stării de valență pentru atomul A_i este notată cu $-s$. Aceeași diferență pentru atomul A_j este notat cu $s \rightarrow n$, ceea ce înseamnă că cei doi electroni, care constituie legătura, au fost preluați de specia A_j. Se

Tabelul 6

MATRICEA CONVERSIILOR ELEMENTARE ALE ATOMILOR DE OXIGEN ŞI DIFERENŢA VECTORILOR STĂRILOR DE VALENŢĂ *(DVSV)*

	1	2	3	5	6	8	9	(10)	14	18	23	→
1			2A									8000—6100 (—2+100)
2			2A	2A								(0+100), (—2+100)
3	1D	1D			2A	4A						(+2—100), (0—100), (—2+100), (—2—1+10),
5		1D			2A	4A						(+2—100), (0+100), (0—1+10)
6			1D	1D			4A		2A	4A		(+2—100), (0—100), (0—1+10), (—2+100), (—2—1+10)
8			3D	3D			2A	6A		2A	6A	(+1+1—10), (0+1—10), (0+100), (00—1+1), (—2+100), (—2—1+1)
9				3D	1D							(0+1—10), (0—100)
(10)						5D						(00+1—1)
14					1D							(+2—100)
18					3D	1D						(+2+1—10), (+2—100)
23						5D						(+20+1—1)

produce deci un pas bielectronic de disociere nucleofugă D_N, pentru care cuplul $(-s, s \to n)$, ca *DVSV*, este notat în tabelul 7 cu (0—100). În mod similar, pentru formarea unei legături se scrie $(+s, n \to s)$, ceea ce înseamnă că perechea de electroni de la A_j este convertită într-o legătură A_j-A_j. Acest proces reprezintă o asociere nucleofilă, A_N, pentru *DVSV* este (0+100). Transformarea legăturii s este un indiciu al direcţiei vectorilor stărilor de valenţă din centrul de reacţie, $\vec{v}_1$ şi $\vec{v}_2$. Vectorii directori ai stărilor de valenţă $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ şi $\vec{v}_3$ arată scindarea sau formarea dublelor legături (d), iar vectorii $\vec{v}_1$, $\vec{v}_3$, $\vec{v}_4$ scindarea sau formarea legăturilor triple (t). În continuare se menţionează că perechea $(s \to n, -s)$ pentru atomul A_i corespunde perechii asociate $(-s, s \to n)$ pentru atomul A_j, care poate să reprezinte componenta centrului de reacţie a reactantului.

2.5. A CINCEA PROPOZIŢIE *ESRE*

Se extind treptele de donare electronică însoţite de reorganizarea electronilor de valenţă

În tabelul 7 se corelează simbolul treptei chimice elementare, de exemplu D_N (disociere nucleofugă), cu transformările ce se produc în cei doi atomi ai centrului de reacţie $(-s, s \to n)$ şi cu diferenţa stărilor de valenţă (0—100). Semnificaţia simbolului care notează procesul elementar rezultă din tipul de transformare ce se produce în centrul de reacţie. Această problemă a fost tratată în detaliu în lucrările anterioare [15, 16].

Matricea de reorganizare a electronilor, împreună cu mecanismul tipic de reacţie oferă mijlocul de a stabili natura transformării legăturii, natura reactantului partener cu care reacţionează molecula ţintă, treapta în care se realizează donarea electronică şi natura donor-acceptor a componentelor centrului de reacţie, incluzînd substratul şi reactantul care participă la transformare. Sub aspectul operativităţii programului de calcul, există acum posibilitatea de a introduce limitări cu ajutorul cărora se poate reduce, într-o anumită măsură, surplusul foarte mare al operaţiilor necesare efectuării calculului. În acest scop programele propuse pînă acum au adoptat procedee diverse. Astfel programul *EROS* [10] a preluat ansamblul moleculelor eductului (EM_E) pe care îl rezolvă prin calculul matematic posibil, bazat pe aplicarea setului matricilor de reacţie. Se găsesc în acest caz ansamble de rezolvare, consistente din punct de vedere chimic, dintre care unele soluţii apar ca rezolvări euristice. Un element important al programului este selecţia bazată pe stoichiometrie. În programul *AHMOS* [12, 17] nu se adoptă restricţii impuse de considerente de stoichiometrie, pentru a simplifica, într-o măsură apreciabilă, operaţiile necesare calculului. Dar este, de asemenea, posibil să se micşoreze prelucrarea unui balast enorm de calcul, dacă pentru fiecare fază se fac limitări asupra comportării centrului de reacţie şi a zonelor restrînse la vecinătatea imediată a acestuia.

2.6. A ŞASEA PROPOZIŢIE *ESRE*

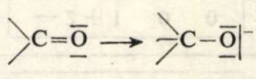
Propoziţiile 1 şi 5 se folosesc pentru al doilea atom (A_j) al vectorului atomic $VA(A_iA_j)$

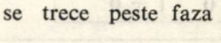
Prin acest pas al algoritmului se obţine acelaşi set de date ca şi pentru atomul A_i. În acest fel se dispune de elementele necesare caracterizării vectorului atomic.

2.7. A ŞAPTEA PROPOZIŢIE A ALGORITMULUI *ESRE*

Corelarea transformării stărilor de valenţă a atomului cu vectorul atomic

Din datele obţinute pentru atomii A_i şi A_j ai vectorului atomic se obţin două subgrafuri ale conversiei elementare a stărilor de valenţă a ambilor atomi. Se înţelege că în cadrul vectorului atomic cele două specii componente nu sînt independente, deoarece sînt corelate prin legături comune. Cu toate acestea se ţine seamă şi de cazul în care transformarea stării de valenţă a speciei A_i poate să nu implice toate stările intermediare pentru A_j. Un astfel de exemplu este reprezentat de transformarea:



pentru care se trece peste faza  .

În cazul găsirii asociaţiilor, admisibile din punct de vedere chimic, ale stărilor de valenţă, vectorii directori corespunzători atomului A_i şi anume $\vec{v}_2$, $\vec{v}_3$, $\vec{v}_4$ se multiplică cu aceeaşi vectori care corespund atomului A_j: $\vec{u}_2$, $\vec{u}_3$, $\vec{u}_4$. Prin această operaţie este posibil să se obţină pentru asocierea $\vec{v}_2$, $\vec{v}_4$ un rezultat diferit de zero; în acest caz combinarea celor două specii din vectorul atomic se face printr-o legătură σ.

Tabelul 7

NOTAŢIILE FOLOSITE ÎN PROCEDEUL BAZAT PE REORGANIZAREA ELECTRONILOR *(REEL)*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
DVSV	0 — 1 0 0	+ 2 — 1 0 0	0 + 1 0 0	— 2 + 1 0 0	0 + 1 — 1 0	— 1 + 2 + 0 1	0 — 1 + 1 0	— 2 — 1 + 1 0	0 0 + 1 — 1	+ 2 0 + 1 — 1	0 0 — 1 + 1	— 2 0 — 1 + 1	+ 1 — k 0 0	— 1 + 1 0 0	+ 1 + 1 — 1 0	— 1 — 1 + 1 0	+ 1 0 + 1 — 1	— 1 0 — 1 + 1	— 1 0 0 0	+ 1 0 0 0	— 2 0 0 0	+ 2 0 0 0
ESRE	(— *s*, *s* — *n*)	(*s* — *n*, — *s*)	(+ *s*, *n* — *s*)	(*n* — *s*, + *s*)	(— *d*, *d* — *n*)	(*d* — *n*, *d*)	(+ *d*, *n* — *d*)	(*n* — *d*, + *d*)	(— *t*, *t* — *n*)	(*t* — *n*, — *t*)	(+ *t*, *n* — *t*)	(*n* — *t*, + *t*)	(— *s*, *s* — *n*/2)	(*n*/2 — *s*, + *s*)	(— *d*, *d* — *n*/2)	(*n*/2 — *d*, + *d*)	(— *t*, *t* — *n*/2)	(*n*/2 — *t*, + *t*)	(— *n*/2)	(+ *n*/2)	(— *n*)	(+ *n*)
tip	D_N	D_E	A_N	A_E	D_N	D_E	A_N	A_E	D_N	D_E	A_N	A_E	D_E	A_R	D_R	A_R	D_R	A_R	D_o	A_r	D_o	A_r
	Reacţii heterolitice												Reacţii homolitice						Reacţii redox			

n, electroni neparticipanţi; *s*, legături simple; *d*, legături duble; *t*, legături triple

În cazul asocierii $\vec{v}_3^i \cdot \vec{u}^j \neq 0$ atomii A_i și A_j în noile stări de valență sînt reuniți printr-o legătură π iar în cazul $\vec{v}_4^i \cdot \vec{u}_4^j \neq 0$ atomii sînt legați cu o legătură 2π. Dacă produsul vectorilor $\vec{v}_n^i \cdot \vec{u}_n^j = 0$, între cele două componente ale vectorului atomic nu poate exista nici o legătură. În variantele ce se referă la stările de valență pot să intervină perechi care nu au șansa să se formeze, de exemplu $\rangle C^+ - O^+ =$. În general, pentru vectorul atomic $VA\begin{vmatrix} O \\ C \end{vmatrix}$ combinațiile permise dintre carbon și oxigen, prin respectarea formelor de valență pe care le pot avea, sînt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8

COMBINAȚIILE POSIBILE ÎN VECTORUL ATOMIC CARBON-OXIGEN EXPRIMATE DE STĂRILE DE VALENȚĂ POSIBILE

C	13	14	17	18	23	27	28	29	35	36	37	39	44	45	47
0															
1															
2															
3	1	1				1	1	1	1		1				
5	1	1					1								
6	1						1	1			1				
8			1	1					1	1	1	1			
9			1	1		1				1		1			
14	1						1								
18			1	1		1				1		1			
23					1								1	1	

Procedeul indicat în figura 1 pentru fragmentarea moleculelor la nivelul vectorilor atomici permite găsirea tuturor perechilor atomice cu legăturile care le corespund. Prin prelucrarea succesivă a acestor vectori se deduce forma completă a transformărilor în care aceștia pot să participe. Stările în care se leagă vectorii atomici se grupează sub forma unui așa-zis arbore al conversiei admisibile a stărilor de valență [2]. Un grafic de acest fel este prezentat în figura 3, pentru conversia VA (C, O). În programele de calcul se include posibilitatea alegerii vectorului atomic potrivit, din ramurile individuale ale graficului. Există în arborele din figura 3 opt nivele pe care sînt situate stările posibile de valență în vectorul (C, O). Pe primul nivel sînt nouă ramuri, care corespund reorganizării electronilor într-o treaptă elementară tipică de reacție. Pentru treapta următoare este necesară o nouă treaptă de reorganizare. Din cele nouă stări ale vectorului atomic pe nivelul 1 se generează astfel 18 stări printr-o singură treaptă, exprimată de matricea unei transformări elementare mono- sau bielectronice, într-un centru cu doi atomi [15]. Între cele 18 stări, 8 se repetă și astfel sînt generate doar 10 stări diferite. Mai departe, din mulțimea structurilor ce se pot genera printr-o nouă treaptă de reorganizare a electronilor de valență se selectează submulțimea formată din dubleți ce conțin stările admisibile din punctul de vedere al structurilor chimice. O parte din formele generate în figura 3 corespund unor stadii intermediare ale unor reacții reale, cum este de exemplu, generarea vectorului $\rangle C=O \rightarrow \rangle \overline{C}^- - \underline{\overline{O}}^+$ pe primul nivel, printr-un proces de disociere electrofugă (D_E) [15, 16]. Se poate menționa, mai departe, după [2], transformarea vectorului atomic (C, O), în cazul decarbonilării, prin reacția oxidului de carbon cu bazele, cetenele și reacțiile lor de adiție care se găsesc la grupa carbonilică $\rangle C=\underline{\overline{O}}$. Prin intermediul speciei $\rangle C^+ - \underline{\overline{O}}\,|^-$ se realizează adiția nucleofilă la carbonil cu stabilizarea sub forma grupei $\rangle C - \underline{\overline{O}} -$, cum se întîmplă în cazul substituției nucleofile, catalizată acid, a hidrocarburilor alifatice. Se menționează în același sens formarea carbenelor $\left(\overline{C}\!<\right)$, substituției atomului de oxigen prin atomul de azot, sulf, selen, prin transformarea stării de valență în grupa $\rangle C=$, de asemenea, ruperea legăturii în vectorul C—O, urmată de starea de valență a oxigenului în $=\underline{\overline{O}}$, așa cum se întîmplă în reacția Wittig, $\rangle P=\underline{\overline{O}}$. Mai departe se inițiază reacția de adiție, pe grupa carbonil, catalizată acid.

Din toate aceste exemple rezultă că arborele prezentat în figura 3 are o valoare euristică. Într-un program de calculator se pot repede construi forme noi ale compușilor, prin descoperirea unor căi necunoscute, care însă pot să se acorde cu existența principială a unor compuși reali.

3. Algoritm pentru determinarea reactantului

O reacție, chimică, în cazul cel mai general, exprimă o interacțiune în educt, bazată pe reorganizări electronice între centrul de reacție al unei componente substrat și acela al unei componente reactant. În secțiunea precedentă s-a studiat algoritmul pentru determinarea centrului de reacție al moleculei substrat. În cele ce urmează se prezintă un algoritm care a fost propus pentru determinarea centrului de reacție al reactantului [2]. Acest algoritm a fost denumit *REALA* (de la expresia în limba cehă Reactivity Latek — reactivitatea substanțelor) și cuprinde 5 propozițiuni:

(1) Scrierea schemei electronice a reactantului.

(2) Determinarea electronegativității X_j a atomilor reactantului.

(3) Determinarea polarității legăturilor $A_i - A_j$, $A_j - A_k$ din diferențele ΔX_{jk}, ΔX_{ij}.

(4) După polaritatea legăturilor se găsesc simbolurile efectelor inductive (I) și de conjugare (M).

(5) În codul atomilor săgeata, care arată direcția vectorului, denotă efectele I și M, corelate cu simbolurile sarcinilor fracționare $\delta -$ și cele învecinate $\delta +$. Atomilor cu $\delta -$ li se atribuie în primă aproximație cea mai mare densitate electronică și au însușirea de donori. Atomilor cu $\delta +$ li se atribuie cele mai mici densități electronice și au însușirea de acceptori.

În modelul prezentat pentru determinarea centrului de reacție al substratului (CRS) se folosesc instrucțiunile furnizate de procedeul *REEL*, studiat în secțiunea precedentă: (*a*) reorganizarea electronilor de valență în substrat, operație notată cu P_i; (*b*) tipurile mecanismelor de reacție, notate cu R_k și (*c*) natura donor-acceptor a centrului de reacție din substrat, notată cu P_j. Operația totală este $P_iP_kP_j$. Pe dc o parte P_k exprimă o operație dintr-un set foarte mare de date referitoare la mecanismele posibile de reacție, pe de altă parte P_j se referă la centrii de reacție posibili ai componentei reactante, care reprezintă, de asemenea, un set considerabil de componente posibile; la acestea se adaugă problemele ce apar în cazul determinării *CRS* realizate prin operația P_i. În matricea procedeului *ESRE* (tabelul 7) se notează procesul corespunzător modului de reorganizare a electronilor de valență. Aceasta corespunde unei diferențe a vectorilor stărilor de valență a atomilor constituenți, ceea ce indică prima treaptă a mecanismului de reacție posibil. Astfel vectorul atomic $-\underline{\overline{O}}-H$ poate participa într-o reacție de disociere electrofugă:

$$-\underline{\overline{O}}-H \xrightarrow{D_E} -\underline{\overline{O}}\,|^- + H^+$$

$$VA_E\begin{pmatrix}4+200\\0+100\end{pmatrix} \longrightarrow VA_P\begin{pmatrix}6+100\\0000\end{pmatrix}$$

Diferența vectorilor stărilor de valență este pentru oxigen (+2—100), iar pentru hidrogen (0—100).

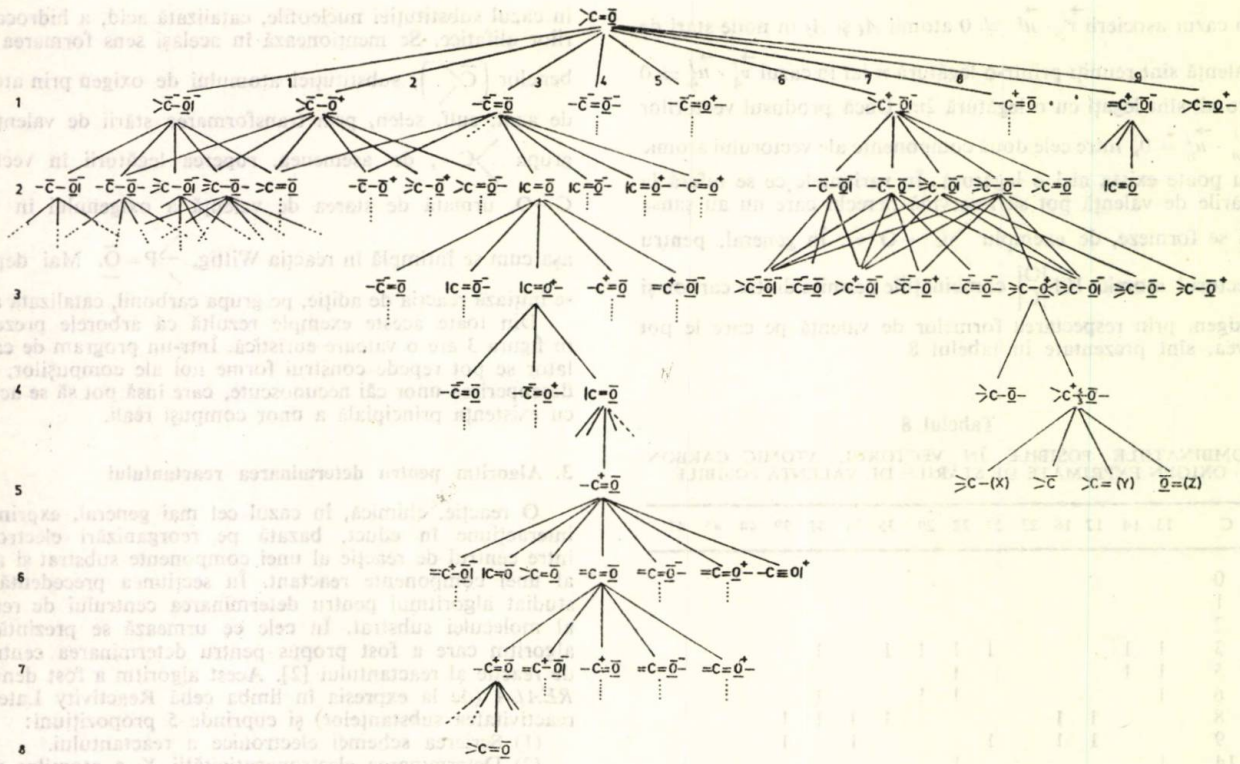


Fig. 3. Arborele conversiilor admise ale stărilor de valenţă ale vectorului atomic $\rangle C = O$ (36,2,8).

Vectorul atomic (SO) poate să participe într-un proces de asociere nucleofilă:

$$\rangle \overline{S} = O + O \xrightarrow{A_N} \rangle S\langle^{O}_{O}$$

$$VA_E\ (2210) \longrightarrow VA_P\ (0220)$$

Diferenţa vectorilor stărilor de valenţă în cazul atomului de sulf este deci $(-20+10)$.

Grupa peroxi, $-\overline{O}-\overline{O}-$, poate suferi un proces de disociere radicalică:

$$-\overline{\underline{O}}-\overline{\underline{O}} \xrightarrow{D_R} -\overline{\underline{O}}\cdot + \cdot\overline{\underline{O}}-$$

$$VA_E\ (4200) \longrightarrow VA_P\ (5100)$$

Diferenţa vectorilor stărilor de valenţă este deci $(+1-100)$.

În acest fel se poate trata orice vector atomic, real, ipotetic, cunoscut sau încă necunoscut. Caracterul euristic al unui model de calculator, bazat pe acest principiu, este deci evident.

Rezultă că, odată cunoscut centrul de reacţie al substratului, este posibil să se determine şi centrul de reacţie al reactantului pe baza indicaţiei dată de codul diferenţei vectorilor stărilor de valenţă. Proprietatea principală din punctul de vedere al centrului de reacţie este caracterul electrofil, nucleofil sau radicalic al atomilor din care se compune. Numărul de operaţii este determinat de mărimea setului care include reactanţii. În privinţa celor trei categorii menţionate de reactanţi se observă că, în cazul moleculelor substrat, setul radicalilor este de ordinul zecilor de componente individuale, iar acela al reactanţilor nucleofili şi electrofili este de ordinul sutelor. Pentru moleculele de reactant, numărul variantelor posibile este mult mai mic. Intervin aici proprietăţile cunoscute care limitează posibilităţile de participare în reacţie, cum sînt factorii electronici, sterici şi energetici. Pentru un mecanism de tipul substituţiei nucleofile bimoleculare (S_N2) există serii stabilite de reactivitate. În medii aprotice o astfel de serie este reprezentată de secvenţa:

$$CN^- > AcO^- > F^- > N_3^- > Cl^- > Br^- > I^- > SCN^-$$

Este uşor de înţeles că nu orice grupare electrofilă sau nucleofilă poate reacţiona în centrul de reacţie al substratului cu proprietăţi donor-acceptoare determinate. De aceea este necesar ca să se considere în prealabil măsura în care există o compatibilitate între substrat şi reactant ca parteneri de reacţie. În situaţia cea mai complicată se întocmesc seturi de molecule substrat în paralel cu seturile de reactanţi potriviţi pentru fiecare specie substrat. Transformarea ansamblelor moleculare educt în ansamble moleculare produs se face cu ajutorul calculatorului prin intermediul matricilor de reacţie. Aceste operaţii necesită, în general, intervale scurte pentru timpii de calcul. Pentru selecţia ansamblelor care corespund unor molecule-produs determinate se folosesc procedeele de selecţie, instrucţiunile de lucru şi metodele care sînt incluse în orice program de calcul. Dar, pentru o economie de lucru, este important să se adopte procedeele care sînt în măsură să elimine redundanţa din programele de calcul insuficient elaborate.

★

În această lucrare s-au prezentat şi studiat trei algoritmi de bază cu ajutorul cărora se pot întocmi programele de calcul privind modelarea şi prognoza reacţiilor chimice: (1) algoritmul referitor la determinarea centrului de reacţie al moleculei substrat, (2) pentru deducerea reacţiilor chimice şi (3) pentru determinarea reactantului. Folosirea acestor algoritmi include o serie de procedee specifice: conversia structurilor şi reacţiilor chimice în simboluri matematice de tip graf şi matrice, transcrierea proceselor elementare tipice sub forma matricilor de reacţie, exprimarea stărilor de valenţă cu ajutorul vectorilor constituiţi din patru componente, folosirea vectorilor atomici în locul speciilor atomice individuale, fragmentarea moleculelor în substructuri pînă la vectorii atomici, metrica chimică etc. [15, 16].

Este însă important să se ţină seamă că acest procedeu de transpunere a simbolurilor clasice ale chimiei în entităţi matematice prezintă interes nu numai pentru a dispune de o bază de întocmire a programelor de calculatoare, ci şi pentru o înţelegere mai riguroasă a noţiunilor specifice disciplinelor chimice. Criteriile actuale, care stau la baza nomenclaturii mecanismelor de reacţie, se pot fundamenta matematic numai dacă se iau în consideraţie conversia stărilor de valenţă şi matricile de reacţie ale transformărilor

elementare. Se poate forma o imagine clară asupra mecanismului unei reacţii chimice, a intermediarilor stabili şi instabili, mai mult sau mai puţin uzuali, numai pe baza exprimării neambigue a conversiei elementare a stărilor de valenţă, care se produc după regula treptelor permise, conform unor subgrafuri pe elemente individuale. Totalitatea acestor subgrafuri formează graful întregii serii de transformări chimice, care se bazează pe conversia electronilor stărilor de valenţă a atomilor.

Se iveşte întrebarea legată de acest unghi nou, diferit de cel clasic, sub care poate fi privit studiul chimiei, anume dacă se pune problema să se renunţe la simbolica literală uzuală şi să se înlocuiască cu simbolica matematică, în special cea matricială. Este raţional să nu se pună problema în felul acesta. Simbolica literală este expresivă şi trebuie menţinută în metoda didactică de însuşire a disciplinelor chimice. Formele matematice trebuie să constituie însă un capitol indispensabil de sistematizare şi ordonare a cunoştinţelor căpătate pe baza simbolicii literale, cu atît mai mult, cu cît oferă posibilitatea dialogului direct cu maşinile electronice de calcul. Tendinţa de extindere şi generalizare a acestor dispozitive automate face inevitabil dialogul dintre chimist şi calculator, o circumstanţă care oferă avantaje şi posibilităţi considerabile.

CONCLUZII

1. S-au prezentat şi studiat trei algoritmi de bază, caracteristici în determinarea şi prognoza reacţiilor chimice: (1) pentru determinarea centrului de reacţie al moleculei substrat, (2) pentru deducerea şi evaluarea reacţiilor chimice şi (3) pentru determinarea reactantului.

2. S-au descris algoritmi suplimentari, corelaţi cu propoziţiile celor principali: generarea automată a substructurilor şi instrucţiuni pentru reorganizarea electronilor de valenţă.

3. Algoritmul pentru determinarea centrului de reacţie cuprinde trei propoziţii care se referă la: (1) ordonarea substructurilor moleculare, (2) găsirea vectorului atomic şi (3) determinarea stărilor de valenţă.

4. Pentru deducerea reacţiilor chimice algoritmul cuprinde şapte propoziţii care se referă la: (*a*) matricile şi subgrafurile conversiei elementare a stărilor de valenţă (2 propoziţii), (*b*) diferenţa vectorilor stărilor de valenţă, natura treptelor de reorganizare a electronilor şi extinderea treptelor de donare electronică (3 propoziţii), (*c*) a doua componentă a vectorului atomic şi corelarea transformărilor stărilor de valenţă a atomului cu vectorul atomic (2 propoziţii).

5. În cazul determinării reactantului algoritmul cuprinde 5 propoziţii referitoare la: (*a*) schema electronică şi electronegativitatea reactantului (2 propoziţii), (*b*) polaritatea legăturilor şi determinarea efectelor inductive şi de conjugare (2 propoziţii), (*c*) din densităţile electronice se găsesc proprietăţile donoare şi acceptoare ale atomilor din moleculă (1 propoziţie).

6. Se exprimă părerea că simbolica literală clasică nu trebuie înlocuită cu cea matematică. Aceasta din urmă reprezintă însă un obiect de studiu necesar sistematizării noţiunilor şi elementelor fundamentale ale chimiei, precum şi dialogului direct cu maşinile electronice de calcul.

Bibliografie

1. FRIEDRICH, J. şi UGI, I., J. Chem. Research, (S), 1980, p. 70; (M) 1980, p. 1301—1380, 1401—1497, 1501—1550.
2. KRATOCHVIL, M., Chem. Listy, **77**, 1983, p. 225.
3. CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, 1984, p. 307; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 428.
4. UGI, I, BAUER, J., BRANDT, J., FRIEDRICH, J., GASTEIGER, J., JOCHUM, C. şi SCHUBERT, W., Angew. Chem., **91**, 1979, p. 99; idem, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **18**, 1979, p. 111.
5. FRIEDRICH, J. şi UGI, I., Informal Commun. Mathem. Chem., nr. 6, 1979, p. 201.
6. BRANDT, J., FRIEDRICH, J., GASTEIGER, J., JOCHUM, C., SCHUBERT, W., LEMMEN, P. şi UGI, I., Pure Appl. Chem., **50**, 1978, p. 1303.
7. UGI, I., BAUER, J., BRANDT, J., FRIEDRICH, J., GASTEIGER, I., JOCHUM, C., SCHUBERT, W. şi DUGUNDJI, J., Informal Commun. Mathem. Chem., nr. 6, 1979, p. 159.
8. KRATOCHVIL, M., KOČA, J. şi KVASNIČKA, V., Chem. Listy, **79**, 1985, p. 807.
9. COREY, E. J. şi WIPKE, W. T., Science, **166**, 1969, p. 178; COREY, E. J., WIPKE, W. T., CRAMER, R. D. şi HOWE, W. J., J. Am. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 421 şi p. 431.
10. GASTEIGER, J. şi JOCHUM, C., Top. Current Chem., **74**, 1978, p. 93; GASTEIGER, J., JOCHUM, C., MARSILI, M. şi THOMA, J, Inform. Commun. Math. Chem., 1979, p. 177.
11. SCHUBERT, W. şi UGI, I., Chimia, **33**, 1979, p. 183.
12. WEISE, A., Z. Chem., **19**, 1979, p. 49.
13. UGI, I., GASTEIGER, J., GILLESPIE, C. şi GILLESPIE, P. D., IMB-Nachr., **24**, 1974, p. 185.
14. BLAIR, J., GASTEIGER, J., GILLESPIE, C., GILLESPIE, P. J. şi UGI, I., Tetrahedron, **30**, 1974, p. 1845.
15. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, 1987, p. 373.
16. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, 1987, p. 461.
17. WEISE, A., Z. Chem., **15**, 1975, p. 333.

Intrat în redacţie: 25.V.1987

brevete

COMPOZIŢIE PENTRU PROTECŢIE TERMOREZISTENTĂ

Brevet R.S.R. nr. 89555

Invenţia se referă la o compoziţie pentru protecţie termorezistentă pînă la temperaturi de maximum 500°C ce poate fi utilizată la protejarea suprafeţelor metalice ca, de exemplu: ţevi de eşapament, cuptoare, schimbătoare de căldură sau diverse utilaje cu funcţionare la temperaturi ridicate.

Compoziţia este alcătuită din 9—18% răşină siliconică metilfenilpolisiloxanică, 5—9% răşină acrilică termoplastică, 6,5—18% pigment de bronz de aluminiu, restul pînă la 100% solvent organic, constituit dintr-un amestec de esteri şi hidrocarburi aromatice.

Compoziţia conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— pelicula se obţine prin uscare la aer fără coacere prealabilă la cuptor (o peliculă uscată de 14 μ grosime poate rezista la 500°C minimum 25 h, după 24 h de aplicare);

— rezistă la imersie în apă şi ulei mineral la 24 h de la aplicare;

— se poate aplica pe substrate metalice care nu necesită o pregătire prealabilă, fiind suficientă curăţirea de substanţe grase a suportului;

— poate fi aplicată prin imersie sau pulverizare;

— este rezistentă după o uscare la 230°C/30 min la o grosime de 60 μ peliculă uscată.

Dosar nr. 115373
Data înregistrării: 30.07.84
Data publicării: 30.05.86
Int. Cl.[2]: Co3C7/00

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorosive, Lacuri şi Vopsele, Bucureşti
Titular: Întreprinderea „Policolor", Bucureşti.

DAN GEANĂ

Transformări prin programare geometrică ale problemei echilibrului chimic și/sau de faze

I. Teorie

C.Z. 541.123:62-52

Se prezintă o analiză a diferitelor formulări termodinamice ale problemei echilibrului chimic și/sau de faze (PECF), introducîndu-se, pe lîngă formulările nestoichiometrică și stoichiometrică, o a treia variantă, denumită semistoichiometrică. Cele trei formulări sînt transformate în programe geometrice duale, iar prin teoria dualității se asociază programele primale corespunzătoare. Programul primal semistoichiometric, denumit în lucrările anterioare „formularea Y" a PECF este reanalizat, sugerîndu-se o transformare care permite ca variabilele sale să fie interpretate ca fugacități ale speciilor chimice din sistem. Se discută echivalența între PECF și problema „flash" din ingineria chimică, precum și alte specificații de calcul.

An analysis of different thermodynamic formulations of the chemical and/or phase equilibrium (PECF) is presented. Besides the nonstoichiometric and the stoichiometric formulations, a third variant is introduced, namely the semistoichiometric one. The three formulations are transformed into geometric dual programmes, and the primal corresponding programmes are associated by the duality theory. The semistoichiometric primal programme, named „Y formulation" in the previous papers is reanalysed, a new transformation being suggested which allows its variables to be interpreted as fugacities of the chemical species in the system. The equivalence between PECF and the flash problem in the chemical engineering as well as other calculation specifications are also discussed.

Приводится анализ различных термодинамических формулировок проблемы химического и/или фазового равновесия (ПХФР), введя, помимо нестехиометрической и стехиометрической формулировок, третий вариант, названный полустехиометрический. Эти три формулировки переведены в дуальные геометрические программы, а с помощью теории двойственности ассоциируются соответствующие первичные программы. Полустехиометрическая первичная (примальная) программа, названная в предыдущих работах « формулировка У » ПХФР, реанализируется и предлагается преобразование которое позволяет чтобы ее переменные интерпретировались как фугитивности химических компонентов системы. Обсуждаются эквивалентность между ПХФР и проблемой « flash » химической инженерии, а также другие спецификации расчета.

Echilibrul de faze în sisteme cu reacții chimice constituie o problemă complexă, de interes în multe domenii ale științei și tehnologiei. Ingineria proceselor chimice, metalurgia, geochimia și geologia, chimia fizică și analitică, tehnica rachetelor sînt numai cîteva din domeniile în care modelul echilibrului chimic și de faze își găsește aplicații largi. Principiile teoretice au fost stabilite de Gibbs [1] în urmă cu mai mult de o sută de ani, dar rezolvarea practică a problemelor de echilibru pentru sisteme ideale și neideale (reale) este un subiect de cercetare modern. Se pot cita monografii și lucrări de sinteză consacrate domeniului [2—5]. Analize de mare profunzime au fost efectuate de Smith [6, 7], Gautam și Seider [8, 9], în mare parte fiind reproduse în cartea lui Smith și Missen [10]. Două recente studii de literatură [11, 12] dau o reprezentare a numeroaselor aplicații în domenii dintre cele mai diferite. Sînt de menționat și colecțiile de lucrări reunite sub denumirea de „probleme matematice în termodinamica chimică" [13, 14] pentru a întregi imaginea diversității aplicațiilor posibile.

Tratarea problemei echilibrului chimic și de faze (PECF) prin programare geometrică este inițiată de lucrarea lui Passy și Wilde [15] asupra echilibrului chimic într-o fază ideală, alte contribuții pe aceeași linie fiind aduse de lucrările [16—18]. Tratarea echilibrului de faze și o formulare generală min—max a PECF au fost prezentate de autor [19, 20]. Un studiu recent [21] a fost consacrat com-

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

paraţiei metodelor primală şi duală din programarea geometrică în aplicarea la problema echilibrului chimic, într-o fază ideală.

În această lucrare, se prezintă o analiză a diferitelor formulări termodinamice ale problemei echilibrului chimic şi de faze (PECF), introducîndu-se faţă de formulările nestoichiometrică şi stoichiometrică considerate de Smith [6, 7], o a treia variantă, pe care o denumim semistoichiometrică.

Cele trei formulări termodinamice sînt transformate în programe geometrice duale, iar prin teoria generală de dualitate din programarea geometrică (PG) se asociază programele primale corespunzătoare. Programul primal semistoichiometric (PSS), denumit în lucrările anterioare [19, 20] „formularea Y" a PECF, este reanalizat, evidenţiindu-se avantajele sale teoretice şi aplicative. Se discută semnificaţiile fizice ale mărimilor (variabile şi parametri) din programul PSS şi se propune o transformare finală care permite ca variabilele primale ale problemei să fie interpretate ca fugacităţi ale speciilor chimice implicate în sistemul fizic.

În final se stabileşte echivalenţa PECF ⇔ problema „flash" (vaporizare de echilibru) din ingineria chimică, discutîndu-se şi alte specificaţii de calcul, întîlnite în aplicaţii.

$n_i^{\varnothing}$ — numărul de moli de specie i în faza $\varnothing$;
a_{ji} — elementele matricei atomice;
b_j — abundenţa elementului chimic j în sistem.

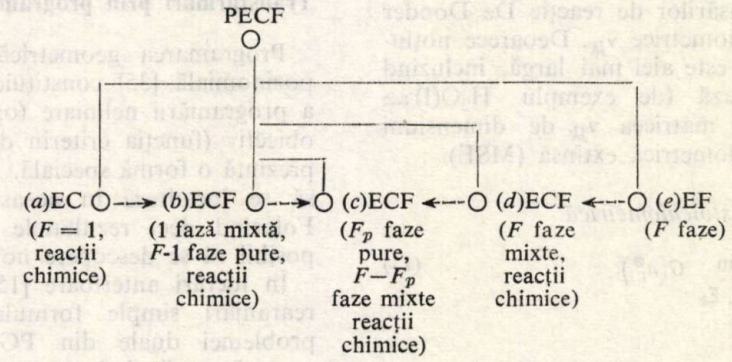
Această formulare conţine o serie de cazuri particulare importante, ilustrate în schema 1.

Echilibrul cel mai complex (schema 1) este cel desemnat (*c*), cazurile „pure" fiind echilibrul chimic propriu-zis (*a*) şi echilibrul de faze (*e*). Este important de stabilit o clasificare a metodelor de rezolvare a problemei generale, introducînd pentru aceasta o serie de variante ale formulării (1—4). În altă lucrare [19], s-au discutat două formulări care derivă din (1—4). Independent, Smith [6, 7] şi apoi Smith şi Missen [10] considerau două variante ale formulării (1—4) denumite nestoichiometrică şi, respectiv, stoichiometrică. De fapt, varianta (*b*) în lucrarea [19] şi cea stoichiometrică a lui Smith [6] nu sînt identice. Se pot considera 3 variante ale formulării termodinamice clasice (1—4), care rezultă din combinarea restricţiilor (2, 3) şi transformarea lor:

I. *Formularea nestoichiometrică*

$$\min G(n_i^{\varnothing}) \tag{5}$$

cu restricţiile



Schema 1

Formularea termodinamică a problemei echilibrului chimic şi de faze (PECF)

PECF poate fi formulată într-un mod general, cu ajutorul funcţiei entalpie liberă (Gibbs) totală a sistemului format din N specii chimice*, F faze şi $\mathcal{E}$ elemente chimice:

$$\min G = \sum_i \sum_{\varnothing} n_i^{\varnothing} \mu_i^{\varnothing} \tag{1}$$

cu restricţiile fizice de sistem închis la T, P constante:

$$\sum_{\varnothing} n_i^{\varnothing} = n_i \qquad (i = 1, 2 \ldots N) \tag{2}$$

$$(\varnothing = 1, 2 \ldots F)$$

$$\sum_i a_{ji} n_i = b_j \qquad (j = 1, 2 \ldots \mathcal{E}) \tag{3}$$

şi nenegativitate

$$n_i^{\varnothing} \geqslant 0 \tag{4}$$

unde:

G este entalpia liberă totală a sistemului;
$\mu_i^{\varnothing}$ — potenţialul chimic al speciei chimice i în faza $\varnothing$;

$$\sum_{\varnothing} \sum_i a_{ji} n_i^{\varnothing} = b_j; \qquad n_i^{\varnothing} \geqslant 0 \tag{6}$$

cu

$$b_j = \sum_i a_{ji} n^0 \qquad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, \ldots N \\ \varnothing = 1, \ldots F \\ j = 1, \ldots \mathcal{E} \end{array} \right\} \tag{7}$$

$$n_i^0 = \sum_{\varnothing} n_i^{0\varnothing}$$

unde $n_i^{0\varnothing}$ sînt cantităţile iniţiale din fiecare specie chimică. Aceasta** rezultă substituind (2) în (3).

Redistribuind indicii i şi $\varnothing$ şi introducînd astfel noţiunea de component (specie chimică cu specificarea fazei, de exemplu $H_2O(l)$, $H_2O(g)$ reprezintă aceeaşi specie dar componenţi diferiţi) se obţine formularea nestoichiometrică echivalentă:

*) Noţiunile de specie chimică şi component nu sînt încă uniform folosite în literatură. De exemplu, Smith şi Missen [10] definesc cele două noţiuni prin intervertire faţă de utilizarea lor în această lucrare sau în alte lucrări [19, 22].

** Desigur, în ecuaţiile (6, 7) se poate folosi prin abuz de notaţie $a_{ji}^{\varnothing}$.

$$\min G(n_k) \tag{8}$$

cu restricţiile

$$\sum_k a_{jk} n_k = b_j \tag{9}$$

$$n_k \geqslant 0 \tag{10}$$

cu setul de indici

$$\begin{Bmatrix} k = 1, 2 \ldots C \\ j = 1, 2 \ldots \mathcal{S} \end{Bmatrix}$$

unde C este numărul de componenţi în sistem. De exemplu, pentru cazul (*a*), $C = N$, iar pentru (*d*), $C = F \times N$.

II. *Formularea stoichiometrică*

$$\min G(\xi_j) \tag{11}$$

cu restrictiile

$$n_k^0 + \sum_j \nu_{jk} \xi_j \geqslant 0 \tag{12}$$

cu setul de indici

$$\begin{Bmatrix} k = 1, 2 \ldots C \\ j = 1, 2 \ldots \mathcal{R}_F \end{Bmatrix}$$

Aceasta rezultă din transformarea restricţiilor (9) prin introducerea avansărilor de reacţie De Donder (ξ_j) şi a matricii stoichiometrice ν_{jk}. Deoarece noţiunea de reacţie chimică este aici mai largă, incluzînd şi transformări de fază (de exemplu $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(v)$), vom numi matricea ν_{jk} de dimensiuni $\mathcal{R}_F \times C$, matrice stoichiometrică extinsă (MSE).

III. *Formularea semistoichiometrică*

$$\min_{n_i^{\varnothing},\, \xi_k} G(n_i^{\varnothing}) \tag{13}$$

cu restricţiile

$$\sum_{\varnothing} n_i^{\varnothing} = n_i^0 + \sum_k \nu_{ki} \xi_k \tag{14}$$

$$n_i^{\varnothing} \geqslant 0 \tag{15}$$

$$n_i^0 + \sum_k \nu_{ki} \xi_k \geqslant 0 \tag{16}$$

cu setul de indici

$$\begin{Bmatrix} i = 1, 2 \ldots N \\ \varnothing = 1, 2 \ldots F \\ k = 1, 2 \ldots \mathcal{R} \end{Bmatrix}$$

Aceasta rezultă prin transformarea restricţiilor (3), prin introducerea avansărilor de reacţie De Donder (ξ_k) şi a unei matrici ν_{ki} de dimensiuni $\mathcal{R} \times N$, denumită matrice stoichiometrică simplă (MSS). Reacţiile chimice reprezentate prin MSS implică specii chimice dintr-o singură fază, sau dintr-o fază mixtă şi din faze pure. Această restricţie duce la $\mathcal{R} \leqslant \mathcal{R}_F$.

Metode pentru obţinerea MSE sau MSS sînt prezentate în literatură [6, 10, 22].

Sînt dificil de stabilit priorităţi ale unor autori în dezvoltarea formulărilor I—III. Desigur formularea I provine de la Gibbs [1], dar versiunea modernă [5—7] apare probabil mai întîi în lucrările lui White, Johnson şi Danzig [23] pentru sisteme cu o fază (cazul (*a*), schema 1) şi Boynton [24] pentru cazul cu F faze. Pentru formularea stoichiometrică (II), datorită numeroaselor subvariante, priorităţile sînt mai greu de atribuit. Cele mai adecvate dezvoltări de formulare (11, 12) sînt probabil cele date de Villars [25], Naphtali [26], Cruise [27] şi Smith [28], dar versiunea simplă pentru o reacţie chimică îşi are originea în lucrările lui De Donder [29]. Versiunea modernă este prezentată independent în lucrările [6, 30, 31].

Formularea semistoichiometrică a fost utilizată de Heidemann [32] pentru sisteme cu o reacţie fiind asociată cu conceptul de „suprafaţă de energie disipată" introdus de Gibbs [1]. Ea a fost utilizată în lucrările anterioare [19], sub denumirea de formularea (*b*). Restricţiile (14) au fost folosite de Prigogine şi Defay în [33] pentru demonstrarea teoremei lui Duhem şi pentru studiul stărilor indiferente. Trebuie remarcat că cele 3 formulări menţionate constituie probleme de programare neliniară cu restricţii [34].

Transformări prin programare geometrică

Programarea geometrică (PG) sau programarea pozinomială [35] constituie o structură matematică a programării neliniare (optimizării) în care funcţia obiectiv (funcţia criteriu de optimizat) şi restricţiile prezintă o formă specială. Întîmplarea face ca PECF să se încadreze în această structură matematică. Folosind deci rezultatele (teoremele) de PG este posibil să se descopere noi aspecte ale PECF.

În lucrări anterioare [15, 35], s-a arătat că prin rearanjări simple formularea I este echivalentă problemei duale din PG. În lucrările [19, 20] s-a arătat că şi formularea semistoichiometrică III este echivalentă unei forme duale din PG. Pentru a le deosebi, se vor denumi duala nestoichiometrică (DNS) şi, respectiv, duala semistoichiometrică (DSS).

Urmînd tratarea noastră [19], se vor formula cele două probleme duale introducînd setul de indici:

$$I_C = \begin{Bmatrix} i = 1, 2 \ldots N_1 & (\varnothing = 1) \\ i = N_1 + 1, \ldots N_2 & (\varnothing = 2) \\ \cdot & \\ \cdot & \\ i = N_{F-1} + 1, \ldots N_F = C & (\varnothing = F) \end{Bmatrix} \tag{17}$$

sau

$$I_C = \{I_1, I_2 \ldots I_F\}$$

sau

$$I_C = \{I_{\varnothing},\ \varnothing = 1, 2 \ldots F\}$$

Pentru echilibrul (*a*) în schema 1, $C = N$, $F = 1$, iar pentru echilibrul (*d*) şi (*e*), $C = N \times F$.

Considerînd un model general pentru potenţialul chimic

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln C_i + RT \ln (n_i/n_\varnothing) \quad (18)$$

unde $\mu_i^0(T)$ este potențialul chimic standard de tip gaz ideal, iar C_i o funcție $C_i = f_i(T, P,$ compoziție), determinată de modelul ideal sau real adoptat în reprezentarea componentului *i*. În sisteme ideale $C_i = f_i(T, P)$, de exemplu pentru specii în fază de gaz ideal $C_i = P$ (presiunea totală), iar pentru specii în fază lichidă (sau solidă) ideală, $C_i = P^0(T)$ (presiunea de vapori la temperatura T). Numărul total de moli în faza $\varnothing$

$$n_\varnothing = \sum_{i \in I_\varnothing} n_i \quad (19)$$

Expresia potențialului chimic (18) poate fi scrisă în forma echivalentă adimensională

$$\frac{\mu_i}{RT} = g_i^* + \ln (n_i/n_\varnothing) \quad (20)$$

unde

$$g_i^* = g_i^0(T) + \ln C_i; \qquad g_i^0(T) = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} \quad (21)$$

Se pot formula dualele echivalente problemelor I, III:

(I_{DNS}) *Formularea DNS în PG*

$$\max v(n_i) = \exp\left(-\frac{G}{RT}\right) = \prod_{i=0}^{C} \left(\frac{c_i}{n_i}\right)^{n_i} \prod_{\varnothing=1}^{F} (n_\varnothing)^{n\varnothing} \quad (22)$$

cu restricțiile

$$n_0 = 1 \quad (23)$$

$$\sum_{i=0}^{C} a_{ji} n_i = 0 \qquad (j = 0, 1, 2 \ldots \mathcal{S}) \quad (24)$$

$$n_i \geqslant 0 \qquad i \in I_C \quad (25)$$

și notațiile

$$c_0 = 1; \qquad c_i = \exp\left(-g_i^*\right) = -\frac{1}{C_i} \exp\left(-g_i^0\right)), \qquad i \in I_C \quad (26)$$

$$a_{00} = 1; \; a_{j0} = -b_j (j = 1, 2 \ldots \mathcal{S}) \quad (27)$$

a_{ji} = matricea atomică ($j = 1, 2 \ldots \mathcal{S}$, $i \in I_C$)

(III_{DSS}) *Formularea DSS în PG*

$$\min_{\xi_k} - \max_{n_i} v(n_i) = \exp\left(-\frac{G}{RT}\right) = \prod_{i=0}^{C} \left(\frac{c_i}{n_i}\right)^{n_i} \prod_{\varnothing=1}^{F} (n_\varnothing)^{n\varnothing} \quad (28)$$

cu restricțiile

$$n_0 = 1 \quad (29)$$

$$\sum_{i=0}^{C} a'_{ji} n_i = 0 \qquad (j = 0, 1 \ldots N) \quad (30)$$

$$n_i \geqslant 0 \qquad i \in I_C \quad (31)$$

$$n_j^0 + \sum_k \nu_{kj} \xi_k \geqslant 0 \qquad \begin{matrix} j = 1 \ldots N \\ k = 1 \ldots \mathcal{R} \end{matrix} \quad (32)$$

și notațiile

$$c_0 = 1 \; c_i = \exp\left(-g_i^*\right) = \frac{1}{C_i} \exp\left(-g_i^0\right), \qquad i \in I_C \quad (33)$$

$$a_{00} = 1; \qquad a'_{j0} = -n_j^0 - \sum_k \nu_{kj} \xi_k$$

$$\begin{matrix} j = 1, 2 \ldots N \\ k = 1, 2 \ldots \mathcal{R} \end{matrix} \quad (34)$$

a'_{ji} — matrice formată din F blocuri unitate

($j = 1, 2 \ldots N, \qquad i \in I_C$)

Este de remarcat că DSS este o problemă min—max, după cum s-a arătat în lucrarea anterioară [19].

Se poate obține și o formulare de PG (duală) pentru problema stoichiometrică II:

(II_{DST}) *Formularea duală stoichiometrică (transformată)*

$$\max v(\xi_j) = \exp\left(-\frac{G(\xi_j)}{RT}\right) = K_0 \prod_{j=1}^{\mathcal{R}_F} K_j^{\xi_j} \prod_{i \in I_C} n_i(\xi_j)^{-n_i(\xi_j)} \prod_{\varnothing=1}^{F} n_\varnothing(\xi_j)^{n_\varnothing(\xi_j)} \quad (35)$$

cu restricțiile

$$n_i(\xi_j) = n_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j \geqslant 0,$$

$$(i \in I_C, j = 1, 2 \ldots \mathcal{R}_F) \quad (36)$$

și notațiile

$$K_0 = \prod_i c_i^{n_i^0}, \qquad i \in I_C \quad (37)$$

$$K_j = \prod_i c_i^{\nu_{ji}}, \qquad i \in I_C, j = 1, 2 \ldots \mathcal{R}_F \quad (38)$$

O astfel de construcție a dualei se numește în *PG* [35] duală transformată. Este de remarcat că problema DSS admite, de asemenea, o duală transformată (DSST) care a fost formulată într-o lucrare anterioară [19] și care este tot o problemă min—max (minim în ξ_k, $k = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$ și maxim în n_i, $i \in I_\varnothing$, $\varnothing = 2 \ldots F$). Formularea DSST se obține prin eliminarea cu ajutorul restricțiilor (30) a numerelor de moli n_i, $i \in I_1$ (din faza 1) din funcția obiectiv (28).

Deși programele duale menționate nu par să prezinte avantaje deosebite în aplicații, în comparație cu formulările termodinamice I—III, ele sînt foarte importante teoretic și deschid noi direcții, datorită posibilității de a li se asocia programe primale geometrice (pozinomiale), pe baza teoriei dualității. De menționat că programe primale nu se asociază cu dualele transformate. Astfel, prin teoria dualității din *PG*, se pot formula problemele primale geometrice nestoichiometrice (I_{PNS}) și semistoichiometrice (III_{PSS}).

I_{PNS}) Formularea primală nestoichiometrică [15, 19]

$$\min p_0(t_j) = c_0 \prod_{j=1}^{\mathcal{S}} t_j^{-b_j} \quad (39)$$

cu restricţiile

$$p_{\varnothing}(t_j) = \sum_{i \in I_{\varnothing}} X_i(t_j) = \sum_{i \in I_{\varnothing}} c_i \prod_{j=1}^{\mathcal{S}} t_j^{a_{ji}} \leqslant 1,$$

$$\varnothing = 1, \; 2 \ldots F \tag{40}$$

$$t_j > 0, \qquad j = 1, \; 2 \ldots \mathcal{S} \tag{41}$$

unde p_0, $p_{\varnothing}$ sînt pozinoame (polinoame cu coeficienţi c_i pozitivi), $c_0 = 1$, iar X_i — monoame; $t_j, j = 1 \ldots \mathcal{S}$ sînt numite variabile primale; c_0 este scris numai formal în (39) pentru a păstra rigoarea în asocierea dual-primal din PG.

($\mathrm{III_{PSS}}$) *Formularea primală semistoichiometrică [19]*

$$\min_{z_i} - \max_{\xi_k} p_0(z_i, \xi_k) = c_0 \prod_{i=1}^{N} z_i^{-\left(n_j^0 + \sum_k \nu_{kj}\xi_k\right)} \tag{42}$$

cu restricţiile

$$p_{\varnothing}(z_i) = \sum_{i \in I\varnothing} X_i(z_i) = \sum_{i \in I\varnothing} c_i z_i \leqslant 1,$$

$$(\varnothing = 1, \; 2 \ldots F) \tag{43}$$

$$z_i > 0, \qquad i = 1, \; 2 \ldots N \tag{44}$$

unde $c_0 = 1$, p_0, $p\varnothing$ — pozinoame, $X_i(z_i) = c_i z_i$ — monoame; z_i, $i = 1, \; 2 \ldots N$ sînt variabilele primale în programul geometric PSS. Această formulare PSS a fost propusă într-o serie de lucrări [19, 20] şi a fost denumită după logaritmarea funcţiei obiectiv, „formularea Y" a PECF:

$$\min_{z_i} - \max_{\xi_k} Y(z_i, \xi_k) = -$$

$$- \sum_{i=1}^{N} \left(n_i^0 + \sum_k \nu_{ki}\xi_k\right) \ln z_i \tag{45}$$

cu restricţiile (43, 44).

Această problemă are o subvariantă importantă particulară pentru $\xi_k = 0$, referitoare la echilibrele de faze [20]:

$$\min_{z_i} Y(z_i) = -\sum_{i=1}^{N} n_i^0 \ln z_i \tag{46}$$

cu restricţiile (43, 44).

În cazul ambelor formulări primale, restricţiile au un sens fizic important, fiecare monom corespunde fracţiei molare a unei specii i în faza $\varnothing(X_{i\varnothing})$. Mai mult, restricţiile pot fi interpretate drept condiţii naturale de coexistenţă a fazelor astfel [19]:

(*a*) pentru fazele care pot coexista în condiţiile fixate (T, P, n_i^0) restricţiile (43) sînt satisfăcute cu semnul „="

(*b*) pentru fazele care nu pot coexista în condiţiile date restricţiile (44) sînt satisfăcute cu semnul „<".

Deşi programul PSS are un număr de variabile mai mare ($N + \mathcal{R}$) faţă de $\mathcal{S}$, există avantajul restricţiilor liniare $p_{\varnothing}(z_i)$ faţă de cele neliniare $p_{\varnothing}(t_j)$ în programul PNS.

Programul PSS (formularea min—max)

Aplicaţiile diferitelor programe la calculul PECF au fost revăzute critic de Smith [6, 10] şi Gautam şi Seider [8, 9] în ceea ce priveşte formulările termodinamice nestoichiometrică (I) şi stoichiometrică (II). În legătură cu acestea, au fost propuşi numeroşi algoritmi de rezolvare în literatură [2—14], care pot fi grupaţi în algoritmi de minimizare şi, respectiv, de rezolvare de sisteme de ecuaţii neliniare.

Formularea semistoichiometrică (III) nu pare să fi fost utilizată, singura lucrare cunoscută în care sînt prezentate aplicaţii simple este cea a lui Heidemann [32].

Puţine încercări s-au făcut, conform lui Ruda şi Thompson [21], pentru aplicarea programelor geometrice (duale sau primale). Acestea par să fie, cu excepţia lucrărilor [19], limitate numai la calcule în sisteme ideale.

Deşi programul PNS pare foarte avantajos ca număr de variabile (numai $\mathcal{S}$), el prezintă unele dezavantaje majore, menţionate în lucrarea [21], dintre care citäm proasta condiţionare a problemei, valoarea enormă a funcţiei obiectiv (de exemplu 10^{20} sau 10^{700}), domenii largi de valori ale variabilelor, restricţii puternic neliniare. Scalarea problemei devine astfel critică [21]. Spre deosebire, programul PSS (formularea Y), deşi are un număr mare de variabile ($N + \mathcal{R}$) prezintă unele avantaje sigure. Astfel, după cum s-a arătat în alte lucrări [19, 20], variabilele primale z_i pot fi asociate cu mărimi fizice binecunoscute din probleme de echilibru elementare. Considerînd formularea Y a problemei echilibrului de faze (46), restricţiile (43) pot fi scrise în forma:

$$p_{\varnothing}(z_i) = \sum_{i=1}^{N} X_{\varnothing i} = \sum_{i=1}^{N} c_{\varnothing i} z_i \leqslant 1 \tag{47}$$

cu

$$c_{\varnothing i} = 1/C_{\varnothing i} \tag{48}$$

deoarece potenţialele chimice standard (μ_i°) se înglobează în funcţia G (detalii în [20]). Cîteva exemple vor permite stabilirea sensului fizic al variabilelor primale z_i.

Exemplul 1. Fie echilibrul de faze $L - V$ cu $F = 2$ şi $N = 3$. Admiţînd comportare ideală în ambele faze ($L = 1$, $V = 2$), funcţiile (48) devin

$$c_{Li} = 1/P_i^0 \qquad \text{şi} \qquad c_{Vi} = 1/P$$

cu P_i^0 presiunile de vapori ale speciilor lichide pure.

Problema Y şi restricţiile (47) se pot deci scrie:

$$\min Y(z_i) = -\left(n_1^0 \ln z_1 + n_2^0 \ln z_2 + n_3^0 \ln z_3\right)$$

$$p_1(z_i) = X_{L1} + X_{L2} + X_{L3} = \frac{1}{P_1^0} z_1 + \frac{1}{P_2^0} z_2 + \frac{1}{P_3^0} z_3 \leqslant 1$$

$$p_2(z_i) = X_{V1} + X_{V2} + X_{V3} = \frac{1}{P} z_1 + \frac{1}{P} z_2 + \frac{1}{P} z_3 \leqslant 1$$

Se observă că variabilele z_i reprezintă presiunile parţiale ale speciilor, P_i (la optim, cele de echilibru).

Exemplul 2. Fie echilibrul de faze $L-V$ cu $F=2$ şi $N=3$. Admiţînd comportare reală în ambele faze şi folosind pentru faza lichidă un model γ_i (coeficient de activitate în raport cu starea standard de component pur, $X_{Li} \to 1$, $\gamma_i \to 1$), iar pentru vapori un model φ_i (coeficient de fugacitate din ecuaţie de stare), funcţiile (48) devin:

$$c_{Li} = 1/(\gamma_i f_i^0) \quad \text{şi} \quad c_{Vi} = 1/(\varphi_i P)$$

cu f_i^0 — fugacităţile de referinţă ($f_i^0 = \varphi_i^0 P_i^0$).

Problema Y şi restricţiile se pot scrie:

$$\min\ Y(z_i) = -\left(n_1^0 \ln z_1 + n_2^0 \ln z_2 + n_3^0 \ln z_3\right)$$

$$p_1(z_i) = X_{L1} + X_{L2} + X_{L3} = \frac{1}{\gamma_1 f_1^0} z_1 +$$

$$+ \frac{1}{\gamma_2 f_2^0} z_2 + \frac{1}{\gamma_3 f_3^0} z_3 \leqslant 1$$

$$p_2(z_i) = X_{V1} + X_{V2} + X_{V3} =$$

$$= \frac{1}{\varphi_1 P} z_1 + \frac{1}{\varphi_2 P} z_2 + \frac{1}{\varphi_3 P} z_3 \leqslant 1$$

Variabilele primale z_i reprezintă fugacităţile parţiale ale speciilor, f_i (la optim, cele de echilibru).

Exemplul 3. Fie acelaşi echilibru ca în exemplul 2, dar se consideră pentru ambele faze un model φ_i (ecuaţie de stare). Funcţiile (48) devin:

$$c_i = 1/(\varphi_{Li} P) \quad \text{şi} \quad C_{Vi} = 1/(\varphi_{Vi} P)$$

Restricţiile problemei Y se pot scrie:

$$p_1(z_i) = X_{L1} + X_{L2} + X_{L3} =$$

$$= \frac{1}{\varphi_{L1} P} z_1 + \frac{1}{\varphi_{L2} P} z_2 + \frac{1}{\varphi_{L3} P} z_3 \leqslant 1$$

$$p_2(z_i) = X_{V1} + X_{V2} + X_{V3} =$$

$$= \frac{1}{\varphi_{V1} P} z_1 + \frac{1}{\varphi_{V2} P} z_2 + \frac{1}{\varphi_{V3} P} z_3 \leqslant 1$$

Variabilele primale z_i reprezintă din nou fugacităţile parţiale ale componenţilor, f_i (la minim, cele de echilibru).

Exemplul 4. Fie un echilibru $L-L$ cu $F=2$ şi $N=3$. Considerînd un model γ_i pentru ambele faze (cu $X_i \to 1$, $\gamma_i \to 1$), funcţiile $c_{\varnothing i}$ devin:

$$c_{1i} = 1/\gamma_{1i}; \qquad c_{2i} = 1/\gamma_{2i}$$

Problema Y are astfel restricţiile:

$$p_1(z_i) = X_{11} + X_{12} + X_{13} =$$

$$= \frac{1}{\gamma_{11}} z_1 + \frac{1}{\gamma_{12}} z_2 + \frac{1}{\gamma_{13}} z_3 \leqslant 1$$

$$p_2(z_i) = X_{21} + X_{22} + X_{23} =$$

$$= \frac{1}{\gamma_{21}} z_1 + \frac{1}{\gamma_{22}} z_2 + \frac{1}{\gamma_{23}} z_3 \leqslant 1$$

Astfel, variabilele z_i au sensul fizic de activităţi, a_i (la minim, activităţi de echilibru).

Din exemplele prezentate, a reieşit semnificaţia fizică a variabilelor z_i pentru echilibrul de faze, care în cazul general pot fi identificate cu fugacităţile f_i ale componenţilor (la echilibru egale în toate fazele).

În cazul PECF, variabilele z_i din problema PSS nu mai au această semnificaţie simplă, deoarece din (33), rezultă:

$$c_{\varnothing i} = \frac{1}{C_{\varnothing i}} \exp\left(-g_i^0\right) \tag{49}$$

iar exponenţiala poate aduce valori foarte diferite în pozinoame (de exemplu e^{-100}—e^{100}). Pentru a înlătura acest dezavantaj este utilă o schimbare de variabilă

$$f_i = z_i \exp\left(-g_i^0\right) \tag{50}$$

sau

$$\ln z_i = \ln f_i + g_i^0 \tag{51}$$

Programul PSS devine:

$$\min_{f_i} - \max_{\xi_k} Y = \ln p_0 = -$$

$$- \sum_{i=1}^{N} \left(n_i^0 + \sum_k \nu_{ki} \xi_k\right) \left(\ln f_i + g_i^0\right) \tag{52}$$

cu restricţiile

$$p_{\varnothing}(f_i) = \sum_{i=1}^{N} X_{\varnothing i} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{C_{\varnothing i}} f_i \leqslant 1 \tag{53}$$

$$(\varnothing = 1, 2 \ldots F)$$

Funcţia obiectiv poate fi transformată, definind

$$Y' = Y + \sum_{i=1}^{N} n_i^0 g_i^0; \qquad \Delta g_k^0 = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} g_i^0; \tag{54}$$

$$k = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$$

Rezultă programul PSS transformat:

$$\min_{f_i} - \max_{\xi_k} Y' = -\sum_{i=1}^{N} \left(n_i^0 + \sum_k \nu_{ki} \xi_k\right) \ln f_i -$$

$$- \sum_k \Delta g_k^0 \xi_k \tag{55}$$

cu restricţiile (53).

Acest program prezintă următoarele avantaje:

— o „separare" a calculului echilibrului chimic de cel de faze;

— restricţii liniare cu sens fizic bine precizat;

— posibilitatea de coexistenţă a fazelor riguros stabilită de restricţiile satisfăcute cu „=" sau „<";

— entalpiile libere standard de reacţie sînt introduse natural prin funcţia criteriu Y';

— semnificaţie fizică a tuturor mărimilor (variabile şi parametri) care apar în PECF;

— reducerea imediată a programului la problema echilibrului de faze ($\xi_k = o$, $k = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$).

Dezavantajele programului sînt:

— număr mare de variabile ($N + \mathcal{R}$);

— necesitatea de a rezolva două probleme (min, max).

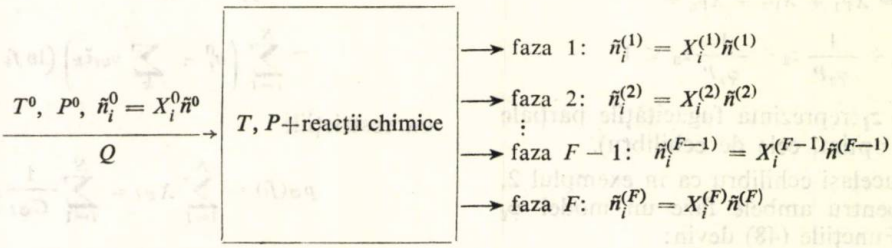
Pentru aplicaţii, sînt posibile două direcţii, care au fost deja menţionate [19, 20]:

— rezolvarea directă a problemei de optimizare, de exemplu cu metoda gradientului proiectat a lui Rosen [34, 35];

— transformarea cu ajutorul multiplicatorilor Kuhn-Tucker [34, 35] a problemei de optimizare într-un sistem de ecuaţii neliniare cu structură specială, rezolvabil, de exemplu, cu metoda Newton-Raphson.

Pentru probleme simple, se pot da interpretări geometrice ale soluţiilor programului Y', cîteva exemple fiind prezentate în alte lucrări [19, 20].

Punctul critic în aplicarea diferitelor metode în calcule de echilibre chimice şi/sau de faze îl constituie faptul că numărul de faze la echilibru trebuie să fie cunoscut a priori. Gautam şi Seider [8] au propus o procedură în care se porneşte cu un număr redus de faze şi prin testări secvenţiale, conform unor criterii precise, se stabilesc dacă trebuie adăugate alte faze în calculul echilibrului. Prin



programul PSS problema se rezolvă, cum s-a menţionat în [19], considerînd numărul maxim de faze posibil. Pentru fazele care nu pot coexista la echilibru, restricţiile corespunzătoare (53) vor fi satisfăcute cu „$<$” (după cum s-a menţionat în discutarea sensului fizic al restricţiilor). Trebuie menţionat că proceduri similare au fost propuse independent de Castillo şi Grossmann [36] pe baza formulării nestoichiometrice şi de către autor [31] pe baza formulării stoichiometrice.

Legătura cu problema „flash”. Alte specificaţii

La prima vedere, PECF studiată în sensul lui Gibbs pare a fi o problemă „statică”, fără legătură cu aplicaţiile în ingineria chimică. În paralel cu aceste tratări ale PECF, în ingineria chimică au fost puse probleme de tip „single-stage flash”, în special în legătură cu distilarea. În schema 2 este schiţată o operaţie „flash” cu F faze.

În astfel de operaţii problema echilibrului capătă un sens „dinamic”, $\tilde{n}_i^{\varnothing}$ fiind interpretate ca debite molare (moli/s de exemplu) ale componenţilor în faza φ, iar $\tilde{n}^{\varnothing}$ ca debite molare totale pentru faza $\varnothing$. Mărimile notate cu „o” se referă la alimentare. În literatura de inginerie chimică, se folosesc alte notaţii (tradiţional) pentru debitele molare. Aici s-au folosit notaţiile $\tilde{n}_i^{\varnothing}$, $\tilde{n}^{\varnothing}$ pentru a se sublinia legătura cu PECF discutată în capitolele precedente.

Oricare din formulările prezentate (nestoichiometrică, stoichiometrică sau semistoichiometrică) se poate aplica problemei „flash” cele două probleme fiind deci echivalente:

PECF („statică”) $\Leftrightarrow$ flash („dinamică”)

În plus faţă de formulările menţionate, trebuie adăugată condiţia (restricţia) de bilanţ de energie. Pentru cazul utilizării presiunii ca variabilă, acest bilanţ este scris în termeni de entalpie:

$$Q + h^0 = \sum_{\varnothing=1}^{F} \tilde{n}^{\varnothing} H^{\varnothing} = \sum_{\varnothing=1}^{F} \sum_{i=1}^{N} \tilde{n}_i^{\varnothing} \overline{H}_i^{\varnothing} \qquad (56)$$

unde:

Q este căldura transferată;

h^0 — entalpia totală a componenţilor în alimentare;

$H^{\varnothing}$ — entalpia molară a fazei $\varnothing$;

$\overline{H}_i^{\varnothing}$ — entalpiile parţial molare ale componenţilor în faza $\varnothing$.

Desigur, avînd în vedere caracterul „dinamic” al operaţiei, toate aceste mărimi trebuie considerate ca fluxuri (debite).

Prin adăugarea restricţiei (56), problema „termostatică” sau cea „termodinamică” (flash) pot fi considerate cu diferite specificaţii iniţiale (date).

Astfel, în problema denumită „flash” (T, P) sînt specificate exact ca în cazul PECF variabilele T, P şi cantităţile iniţiale (T_0, P_0, $\tilde{n}_i^0$). Prin rezolvarea problemei, se obţin compoziţiile fazelor $X_i^{\varnothing}$ şi cantităţile (debitele) acestora $\tilde{n}^{\varnothing}$. Din bilanţul de entalpie (56) se calculează căldura Q. O altă posibilitate de specificare este cea denumită „flash” adiabat (vaporizare de echilibru). În acest caz, sînt specificate presiunea P şi căldura $Q = 0$, rezultînd temperatura T, compoziţiile $X_i^{\varnothing}$ şi cantităţile $\tilde{n}^{\varnothing}$. Alte specificaţii pot fi similar concepute.

Pentru cazul particular al echilibrului lichid—vapori ($F = 2$), considerînd două din 4 specificaţii posibile (T, P, Q şi $\tilde{n}^V$), rezultă după Boston şi Britt [37], 6 specificaţii diferite: Q, P(I), Q, T(II), Q, $\tilde{n}^V$(III), $\tilde{n}^V$, T(IV), $\tilde{n}^V$, P(V) şi T, P(VI). Acestea constituie 6 probleme de echilibru $L-V$. Algoritmi pentru rezolvarea unor astfel de cazuri au fost prezentaţi în literatură [37—39].

Pentru echilibrul chimic, au fost de asemenea considerate alte specificaţii decît T, P. O discuţie asupra acestora este prezentată de Smith [7, 10], iar aplicaţii au fost date în literatură [40, 41].

În general, pentru rezolvarea problemelor de tip „flash” s-a utilizat în literatură [42] varianta „sistem de ecuaţii neliniare”, care se obţine din formularea nestoichiometrică a PECF prin metoda multiplicatorilor Lagrange. Utilizarea minimizării directe (în oricare din formulări) pentru rezolvarea de probleme „flash” este de dată relativ recentă [43, 8, 9, 19, 20, 36, 44—46]. Utilizarea formulării semistoichiometrice, respectiv, a versiunii min—max corespunzătoare, pare să fie mai avantajoasă în comparaţie cu alte formulări [19, 20].

În partea a II-a a lucrării, se vor prezenta o serie de aplicații ale programului PSS (min—max) în calcule de echilibre chimice și/sau de faze.

Bibliografie

1. GIBBS, J. W., ,,On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", Trans. Connect. Acad., 3, 1876, p. 108; 3, 1878, p. 343 (Trad. în lb. rusă în volumul: Gibbs J. W., Termodinamica. Statisticeskaia mehanica, Nauka, Moskva, 1982, p. 61).
2. ZELEZNIK, F. J. și GORDON, S., Ind. Eng. Chem., 60, 1968, p. 27.
3. Van ZEGGEREN, F. și STOREY, S. H., ,,The Computation of Chemical Equilibria", Cambridge Univ. Press, New York, 1970.
4. KLEIN, M., in ,,Physical Chemistry, An Advanced Treatise" (ed. H. Eyring, D. Henderson și W. Jost), 1, Academic Press, New York, 1971, p. 489.
5. HOLUB, R. și VONKA, P., ,,The Chemical Equilibrium of Gaseous Systems", D. Reidel Pub., Dordrecht — Holland, 1976.
6. SMITH, W. R., ,,Computational Aspects of Chemical Equilibrium in Complex Systems", în Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, 5, (ed. H. Eyring și D. Henderson eds), Academic Press, New York, 1980, p. 185.
7. SMITH, W. R., Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 1980, p. 1.
8. GAUTAM, R. și SEIDER, W. D., AIChEJ., 25, 1979, p. 991; 25, 1979, p. 999; 25, 1979, p. 1006.
9. SEIDER, W. D., GAUTAM, R. și WHITE, III C.W., Comp. Appl. to Chem. Eng., ACS Symposium Series No. 124, (ed. R. G. Squires și G. V. Reklaitis), 1980, p. 115.
10. SMITH, W. R. și MISSEN, R. W., ,,Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, Wiley, New York, 1982.
11. VORONIN, G. F., în ,,Fiziceskaia himia-sovremenîe problemî" ed. I. M. Kolotîrkin, 1984, p. 112.
12. MATHER, A. E., Proc. of 4th Conf. on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design, Helsingor, 1986, p. 83.
13. KOKOVIN, G. A., ed. ,,Matematiceskie metodî himiceskoi termodinamiki", Nauka, Novosibirsk, 1982.
14. KOKOVIN, G. A., ed. ,,Matematiceskie zadaci himiceskoi termodinamiki", Nauka, Novosibirsk, 1985.
15. PASSY, U. și WILDE, D. J., SIAM J. Appl. Math., 16, 1968, p. 363.
16. DEMBO, R. S., M.S. Thesis, Institute of Technology, Haifa, 1972; Math. Prog., 10, 1976, p. 192.
17. DINKEL, J. și LAKSHMANAN, J., Eng. Math., 9, 1976, p. 343; Comp. and Chem. Eng., 1, 1977, p. 41.
18. CARTIANU, D., Rev. Chim. (București), 30, nr. 8, 1979, p. 754.
19. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., 26, nr. 4, 1981, p. 363; 29, nr. 4, 1985, p. 395.
20. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), 31, nr. 6, 1980, p. 491; 32, nr. 4, 1981, p. 293.
21. RUDA, M. M. și THOMPSON, D. W., Can. J. Chem. Eng., 63, 1985, p. 113.
22. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), 35, nr. 10, 1984, p. 915.
23. WHITE, W. B., JOHNSON, S. M. și DANZIG, G. B., J. Chem. Phys. 28, 1958, p. 751.
24. BOYNTON, F. B., J. Chem. Phys., 32, 1960, p. 1880.
25. VILLARS, D. S., J Phys. Chem., 63, 1959, p. 521.
26. NAPHTALI, L. M., J. Chem. Phys., 31, 1959, p. 263; Ind. Eng. Chem., 53, 1961, p. 387.
27. CRUISE, D. R., J. Phys. Chem., 68, 1964, p. 3797.
28. SMITH, W. R., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 1976, p. 277.
29. DE DONDER, T. si Van RYSSELBERGHE, P., ,,Affinity", Stanford Univ. Press, Stanford, 1936 (trad. în lb. rusă. ed. Metallurgia, Moskva, 1984).
30. CAVALLOTTI, P., CELERI, G., LEONARDIS, B. și GORDINI, L., Chem. Eng. Sci., 35, 1980, p. 2297.
31. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., 26, 1981, p. 1365; 27, 1982, p. 1009.
32. HEIDEMANN, R., Chem. Eng. Sci., 33, 1978, p. 1517.
33. PRIGOGINE, I. și DEFAY, R., ,,Chemische Thermodynamik", VEB Deutscher Vlg., Leipzig, 1962.
34. DRAGOMIRESCU, M., MALIȚA, M., ,,Programare neliniară", Ed. Științifică, București, 1972.
35. MARUSCIAC, I., ,,Programare geometrică și aplicații", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.
36. CASTILLO, J. și GROSSMANN, I., Comp. and Chem. Eng., 5, 1981, p. 99.
37. BOSTON, J. F. și BRITT, H. I., Comp. and Chem. Eng., 2, 1978, p. 109.
38. ASSELINEAU, L., BOGDANIC, G. și VIDAL, J., Fluid Phase Equil. 3, 1979, p. 273.
39. KINOSHITA, M. și TAKAMATSU, T., Comp. and Chem. Eng., 10, 1986, p. 353.
40. GAUTAM, R. și WARECK, J.S., Comp. and Chem. Eng., 10, 1986, p. 143.
41. GEANĂ, D., POPESCU, D., MIHAI, M. și ADOMNICA, L., Rev. Chim. (București), 36, nr. 8, 1985, p. 708.
42. HENLEY, E. J., ROSEN, E. M., ,,Material and Energy Balance Computation", J. Wiley, New York, 1969.
43. DLUZNIEWSKI, J. H. și ADLER, S. B., I. Chem. E. Symp. Ser., 35, 1972, p. 421.
44. GEORGE, B., BROWN, L. P., FARMER, C. H., BUTHOD, P. și MANNING, F. S., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Der., 15, 1976, p. 372.
45. MICHELSEN, M., Fluid Phase Equil., 9, 1982, p. 9; 9, 1982, p. 21.
46. SOARES, M. E., MEDINA, A. G., McDERMOTT, C. si ASHTON, N., Chem. Eng. Sci., 37, 1982, p. 521.

Intrat în redacție: 23. III. 1987

brevete

PROCEDEU PENTRU HIDRODEZALCHILAREA CATALITICĂ A FRACȚIUNILOR POLIALCHILAROMATICE C_{9+}

Brevet R.S.R. nr. 89173

Procedeul descris este o invenție de perfecționare la invenția principală nr. 78596. Conform invenției principale fracțiunile polialchilaromatice C_{9+}, provenite din extractele aromatice de la reformarea catalitică sau din piroliza produselor petroliere, se supun hidrodezalchilării, la rapoarte molare H_2/hidrocarburi de 8—15, viteze volumare 1—4 h^{-2}, presiune în zona de reacție 40—60 kgf/cm^2 și temperaturi de 550—620°C, în prezență de oxid de crom 10—20% depus pe alumină, hidrocarburile polialchilaromatice C_{9+} neconvertite și toluenul rezultat din reacție fiind recirculate integral în proces.

Procedeul, conform prezentei invenții de perfecționare, realizează creșterea randamentului în xileni, recirculînd în proces numai 20—35% mol din totalul de toluen obținut din reacție.

Invenția prezintă avantajul creșterii randamentului în xileni, în special în para-xilen.

Dosar nr. 113625
Data înregistrării: 17.02.84
Data publicării: 30.04.86
Int. Cl.[3]: Co7C3/58

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Combinatul Petrochimic, Pitești.

DETERGENȚI CONDIȚIONAȚI LA CALD SAU LA RECE

Brevet R.S.R. nr. 89231

Invenția se referă la detergenți condiționați la cald sau la rece, cu conținut de zeoliți (alumino-silicați de sodiu), pentru spălări la temperaturi de 40—90°C.

Detergenții respectivi conțin ca tenside: linearalchilbenzensulfonat de sodiu, alcooli grași sulfatați de săpunuri pe bază de acizi grași nesaturați sau saturați sau provenite din acid stearic, ca produse polietoxilate: nonilfenolpolietoxilat cu $n=8$, alchil $C_{12}-C_{14}$ dimetilbetaină, 2-etilhexilsulfonat de sodiu ca suport, amestec de săruri anorganice: sulfat de sodiu, carbonat de sodiu, tripolifosfat de sodiu, zeoliți și alte componente ca: esteri și eteri celulozici, albitori optici, parfum, apă. Pentru obținerea unui detergent complexant al durității apei, o parte din conținutul de tripolifosfat de sodiu, folosit în mod cunoscut ca suport, este înlocuit cu zeoliți, astfel că proporția de tripolifosfat de sodiu: zeoliți este de 3:1 pînă la 4:1.

Invenția are avantajul obținerii unor detergenți condiționați la cald sau la rece cu un conținut bine determinat de complexant pentru duritatea apei.

Dosar nr. 115091
Data înregistrării: 02.07.84
Data publicării: 15.03.86
Int. Cl.[3]: C11J11/04

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Intreprinderea de Detergenți, Timișoara.

MARTHA ENĂCHESCU
ZOIA CRISTU
TEOFIL BOTA

Studiul extracției 1,3,5-trioxanului

C.Z.: 66.061.3:547.86

Se prezintă extracția 1,3,5-trioxanului, monomer pentru polioximetilenă, din soluția de sinteză. Pe baza datelor experimentale, se trasează curbele binodale și conodele pentru sistemele 1,3,5-trioxan-apă-benzen și 1,3,5-trioxan-apă-1,2-dicloretan la 60°C. Se calculează numărul treptelor teoretice de extracție prin metoda graficului ternar și a diagramei de repartiție.

The extraction from solution of the 2,3,5-trioxane, a monomer for polyoxymethylene is presented. Starting from the experimental data, the binodal and conodal curves were traced for the 1,3,5-trioxane — water — benzene and for the 1,3,5-trioxane -water-1,2-dichloroethane systems, at 60°C. The number of theoretical extraction stages is calculated by the ternary diagram and the distribution diagram methods.

Излагается экстракция 1,3,5-триоксана, мономера для полиоксиметилена, из раствора синтеза. На основе экспериментальных данных нанесены бинодальные и сонодальные кривые для систем 1,3,5-триоксан — вода — бензол и 1,3,5-триоксан-вода-1,2-дихлорэтан при 60°C. Рассчитываются число теоретических степеней экстракции методом тройного графика и диаграмма распределения.

Trimerul ciclic al formaldehidei, 1, 3, 5-trioxanul, se utilizează ca monomer pentru polioximetilenă, tehnopolimer cu largi aplicații în industria constructoare de mașini, electronică și electrotehnică. El se obține din sinteză sub forma unui azeotrop cu apa, care mai conține formaldehidă nereacționată și alte impurități, ca: matanol, acid formic etc. Separarea 1, 3, 5-trioxanului din soluția de sinteză s-a făcut prin tehnica extracției cu solvenți [1].

Pentru alegerea unui solvent, s-au luat în considerație o serie de criterii și caracteristici ale acestora:

— o temperatură de fierbere cît mai joasă;

— o solubilitate cît mai ridicată a 1,3,5-trioxanului în solvent;

— coeficienți de repartiție cît mai mari între solvent și apă;

— capacitatea lor de a forma amestecuri azeotrope cu apa și acidul formic, impurificatori ai amestecului de sinteză.

Aceste date sînt prezentate în tabelul 1 [2].

Dintre solvenți, au fost selecționați pentru studiu benzenul (Bz) și 1,2-dicloretanul (DCE), care prezintă o serie de avantaje:

— temperatura de fierbere mai scăzută decît a 1,3,5-trioxanului: 80,1°C și, respectiv, 83,7°C, față de 114,5°C;

— solubilitatea trioxanului destul de ridicată, 76,4% trioxan, respectiv 73,9%, la 45°C;

— coeficientul de repartiție convenabil, lăsînd să se întrevadă posibilitatea realizării extracției cu un număr redus de echilibre;

Chim. MARTHA ENĂCHESCU, chim. ZOIA CRISTU și ing. TEOFIL BOTA, ICECHIM — București.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE UNOR SOLVENȚI

Solventul	Temp. de fierbere, °C	Solubilitate la 45°C, % gr TOX	K_{TOX}	Temperatura de fierbere a azeotrop. solvent, °C, cu:	
				apă	acid formic
Benzen	80,10	76,40	2,08	69,25	71,05
Ciclohexan	80,75	—	0,28	—	70,70
Ciclohexenă	82,75	—	0,55	—	71,50
Diclorbenzen	172—179	60,00	1,20	—	—
1,2-Dicloretan	83,70	73,90	2,58	72,00	77,40
Diclormetan	40,10	75,00	4,14	—	—
Hexan	68,95	—	0,25	—	60,60
Pentan	36,15	—	0,28	—	34,20
Tetraclormetan	76,50	—	0,56	—	—
Triclormetan	61,26	—	3,14	—	—

— formare de amestecuri azeotrope cu puncte de fierbere minime, atît cu apa, cît și cu acidul formic, permițînd îndepărtarea lor prin distilare înainte de recuperarea solventului.

În literatura de specialitate nu s-au găsit date referitoare la aceste sisteme.

Partea experimentală

Punctele experimentale necesare trasării curbelor binodale pentru sistemele 1,3,5-trioxan — apă — benzen și 1,3,5-trioxan — apă — 1,2-dicloretan s-au determinat prin metoda titrării [3].

Determinările s-au făcut într-o pîlnie de separare termostatată, prevăzută cu agitare și gît lateral pentru titrare. Temperatura de lucru (60°C) a fost aleasă astfel încît 1,3,5-trioxanul să fie miscibil în orice

proporţie atît cu apa, cît şi cu solventul. Pentru trasarea curbei rafinatului s-au titrat amestecuri sintetice de 1,3,5-trioxan—apă cu solvent pînă cînd s-a observat tulburarea soluţiilor, deci transformarea sistemului din omogen în eterogen. S-au calculat compoziţiile amestecurilor ternare obţinute, care reprezintă puncte pe curba rafinatului. În mod similar s-a trasat curba extractului prin titrarea unor soluţii de 1,3,5-trioxan — solvent cu apă.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2, iar reprezentarea grafică a curbei binodale în figurile 1 *a*, *b*.

Deoarece prin metoda titrării se obţin separat curba rafinatului şi curba extractului, fără să se realizeze echilibrul de faze, pentru trasarea conodelor s-a folosit metoda analitică [3].

Experimental, s-au preparat amestecuri sintetice eterogene de 1,3,5-trioxan—apă—solvent, care s-au agitat în pîlnia de separare, timp de o oră, timp practic suficient pentru realizarea echilibrului de faze. S-au separat cele două faze: extract şi rafinat care s-au analizat prin CGL. Compoziţia fazelor determină poziţia lor în graficul ternar, iar segmentul de dreaptă care le uneşte reprezintă o conodă. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3, iar conodele trasate în graficul din figurile 1, *a*, *b*.

Calculul numărului de trepte teoretice de extracţie

Pentru o folosire mai raţională a solventului, s-a ales cazul extracţiei în contracurent. Schema de principiu a acestui tip de extracţie este prezentată în figura 2.

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE PENTRU TRASAREA CURBEI BINODALE

a. Sistemul ternar: TOX—H_2O—BZ; t = 60°C

Nr. crt.	Compoziţie, % gr.					
	Rafinat			Extract		
	TOX	H_2O	BZ	TOX	H_2O	BZ
1	24,84	74,51	0,65	17,73	0,74	81,53
2	36,33	62,75	0,92	24,74	1,04	74,22
3	54,48	44,57	0,95	49,04	1,91	49,04
4	75,44	12,89	11,67	61,60	3,75	34,65
5	—	—	—	67,18	4,03	28,79

b. Sistemul ternar TOX—H_2O — DCE; t = 60°C

Nr. crt.	Compoziţie, % gr.					
	Rafinat			Extract		
	TOX	H_2O	DCE	TOX	H_2O	DCE
1	19,51	78,06	2,43	19,63	1,86	78,51
2	32,42	64,83	2,75	32,41	2,76	64,83
3	41,77	55,69	2,54	41,54	3,08	55,38
4	54,02	43,21	2,77	45,10	3,35	51,55
5	61,70	35,26	3,04	48,14	3,73	48,13
6	66,19	30,19	3,62	56,05	3,92	40,03
7	75,44	18,86	5,70	58,87	4,34	36,79
8	—	—	—	61,23	4,76	34,01
9	—	—	—	65,09	5,33	29,58
10	—	—	—	67,82	6,10	26,08
11	—	—	—	69,90	6,8	23,30
12	—	—	—	72,80	8,04	19,16
13	—	—	—	74,81	9,41	16,18

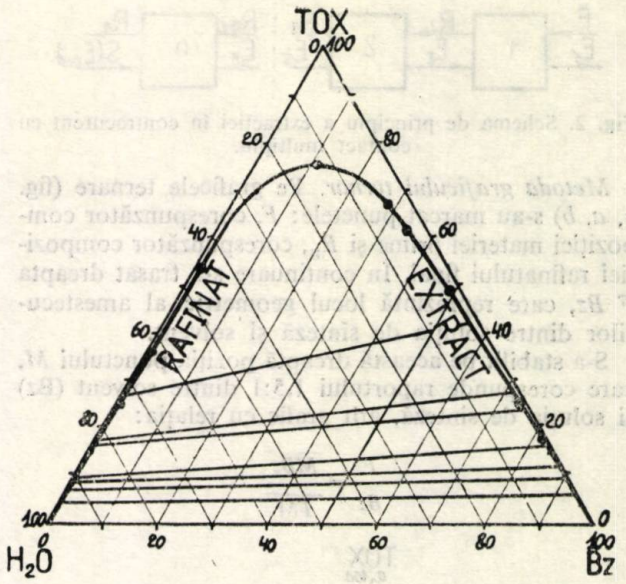


Fig. 1 *a*. Curba binodală şi conodele pentru sistemul TOX — H_2O — Bz, la t = 60°C:
● puncte experimentale obţinute prin metoda titrării;
— conode

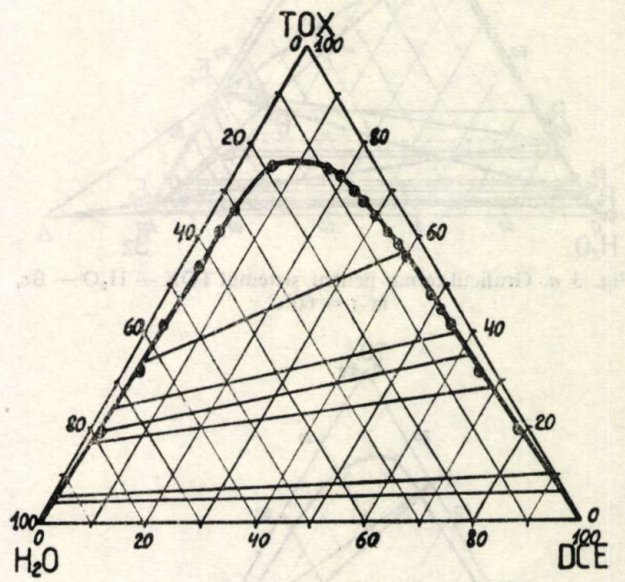


Fig. 1 *b*. Curba binodală şi conodele pentru sistemul TOX — H_2O — DCE, la t = 60°C:
● puncte experimentale obţinute prin metoda titrării;
— conode

S-a lucrat cu un raport solvent : soluţie de sinteză 1,5:1, asigurîndu-se astfel solubilizarea totală a 1,3,5-trioxanului în solvent, chiar sub temperatura de lucru.

S-a considerat o concentraţie iniţială de 69% g 1,3,5-trioxan în soluţia de sinteză şi s-a propus o concentraţie finală de 5% g în rafinat, corespunzînd unei recuperări de circa 98%.

Calculul numărului de trepte teoretice de extracţie s-a făcut prin metoda graficului ternar şi metoda diagramei de repartiţie [4].

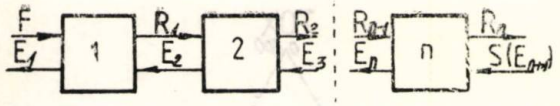


Fig. 2. Schema de principiu a extracției în contracurent cu contact multiplu.

Metoda graficului ternar. Pe graficele ternare (fig. 3, *a*, *b*) s-au marcat punctele: *F*, corespunzător compoziției materiei prime și R_n, corespunzător compoziției rafinatului final. În continuare s-a trasat dreapta *F Bz*, care reprezintă locul geometric al amestecurilor dintre soluția de sinteză și solvent.

S-a stabilit pe această dreaptă poziția punctului *M*, care corespunde raportului 1,5:1 dintre solvent (Bz) și soluția de sinteză, atît grafic cu relația:

$$\frac{F}{Bz} = \frac{\overline{MBz}}{\overline{FM}}$$

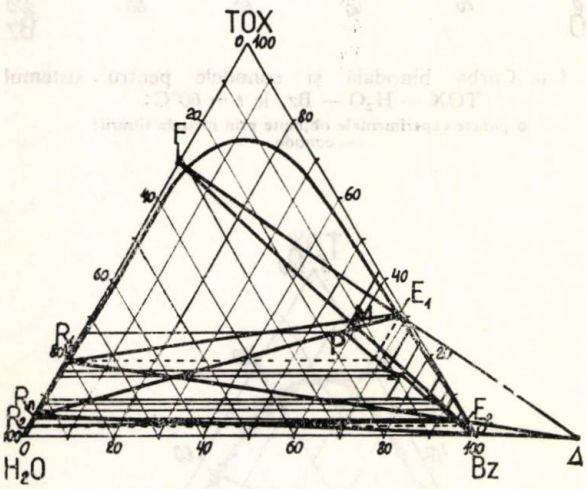


Fig. 3 *a*. Graficul ternar pentru sistemul TOX — H_2O — Bz, la t = 60°C.

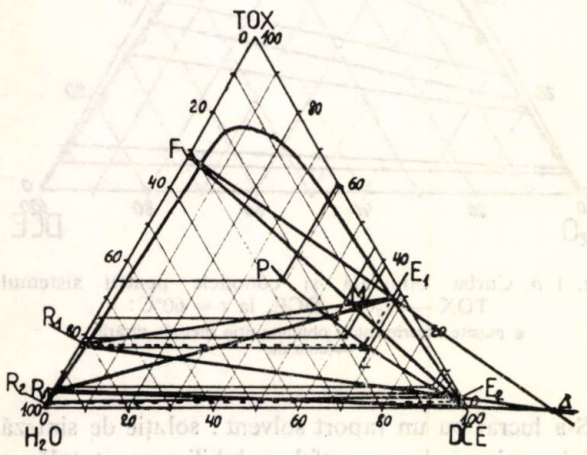


Fig. 3*b*. Graficul ternar pentru sistemul TOX — H_2O — DCE, la t = 60°C.

cît și analitic:

$$x_{i(M)} = \frac{F \cdot x_{i(F)} + Bz \cdot y_{i(Bz)}}{F + Bz}$$

F este cantitatea de materie primă, g;
Bz — cantitatea de benzen, g;
x_i — concentrația procentuală a componentului *i* în materia primă și în rafinate;
y_i — concentrația procentuală a componentului *i* în solvent și extracte.

Pentru punctul *M* s-au obținut coordonatele: TOX = 27,6% g; H_2O = 12,4% g și Bz = 60% g.

La intersecția dreptei R_nM cu curba binodală (ramura extractului) s-a găsit poziția punctului E_1, corespunzătoare compoziției extractului final.

S-a construit curba *PZ Bz*, curbă ajutătoare pentru interpolarea conodelor, astfel [5]: cu datele de echilibru obținute prin metoda analitică (tabelul 3), s-au dus din punctele *R* și *E* conjugate paralele la laturile apă — Bz și, respectiv, apă — TOX; prin punctele de intersecție ale dreptelor perechi s-a trasat curba *PZ Bz*.

Tabelul 3

DATE EXPERIMENTALE PENTRU TRASAREA CONODELOR

a. Sistemul ternar: TOX — H_2O — Bz; t = 60°C

Nr. crt.	Compoziția, % gr.						
	amestec eterogen			rafinat		extract	
	TOX	H_2O	Bz	TOX	H_2O	TOX	Bz
1	5,0	45,0	50,0	3,98	96,02	5,98	94,02
2	7,5	42,5	50,0	6,09	93,91	9,31	90,96
3	10,0	40,0	50,0	7,74	92,26	11,43	88,57
4	12,5	37,5	50,0	8,78	91,22	14,97	85,03
5	20,0	30,0	50,0	14,68	85,32	23,76	76,24
6	25,0	25,0	50,0	15,91	84,09	27,81	72,19
7	35,0	15,0	50,0	25,94	74,06	42,38	57,62

b. Sistemul ternar: TOX — H_2O — DCE, t = 60°C

Nr. crt.	Compoziția, % gr.						
	amestec eterogen			rafinat		extract	
	TOX	H_2O	DCE	TOX	H_2O	TOX	DCE
1	12,50	37,50	50,00	4,31	95,69	7,09	92,91
2	7,50	42,50	50,00	5,91	94,09	10,58	89,42
3	13,84	27,86	58,30	16,92	83,08	31,24	68,76
4	22,52	20,52	56,96	19,24	80,76	38,52	61,48
5	34,44	31,36	34,20	24,35	75,65	43,23	56,77
6	54,16	39,39	6,45	34,25	65,75	61,00	39,00

S-a stabilit prin interpolare grafică poziția punctului R_1 corespunzător rafinatului din prima treaptă de extracție și s-a putut trasa astfel conoda E_1 R_1.

S-a stabilit poziția punctului de operație Δ la intersecția dreptelor *F* E_1 și R_n *Bz*, știindu-se că dreptele de operație (secționale) care leagă rafinatul unei trepte de extractul treptei următoare sînt concurente în acest punct.

S-a determinat poziția punctului E_2 la intersecția dreptei de operație $R_1\Delta$ cu curba binodală (ramura extractului).

Prin interpolare grafică s-a găsit poziția punctului R_2, putîndu-se trasa conoda E_2 R_2.

Deoarece compoziția punctului R_2 este mai mică decît compoziția impusă rafinatului final, calculul se oprește aici, numărul treptelor teoretice de extracție fiind egal cu numărul conodelor.

În mod similar s-a procedat și pentru 1,2-dicloretan.

În tabelul 4 sînt prezentate compozițiile extractelor și ale rafinatelor după fiecare treaptă de extracție.

Pentru sistemele studiate s-a găsit un număr de două trepte teoretice necesare pentru realizarea extracției în condițiile luate în considerație.

Tabelul 4

COMPOZIȚIA FAZELOR CALCULATE DIN GRAFICUL TERNAR

Temperatură: 60°C
Raport solvent: soluție de sinteză = 1,5 : 1
Compoziție soluție de sinteză = 69% TOX; 31% H_2O

a. Sistemul ternar: TOX — H_2O — Bz

Nr. trepte	Compoziție, % gr.					
	rafinat			extract		
	TOX	H_2O	Bz	TOX	H_2O	Bz
1	18,8	80,3	0,9	31,0	1,6	67,4
2	2,2	97,5	0,3	3,4	0,3	96,3

b. Sistemul ternar: TOX — H_2O — DCE

Nr. trepte	Compoziție, % gr.					
	rafinat			extract		
	TOX	H_2O	DCE	TOX	H_2O	DCE
1	17,50	81,25	1,25	30,00	2,50	67,50
2	1,25	98,15	0,60	2,80	0,38	96,82

Metoda diagramei de repartiție. Într-un sistem de coordonate rectangulare, avînd în abscisă concentrația trioxanului în rafinat (x_{TOX}) și în ordonată concentrația trioxanului în extract (y_{TOX}) (fig. 4) s-au trasat:

— diagrama de repartiție din punctele experimentale *R* și *E* conjugate (tabelul 3);

— curba de operație în coordonate $y_{TOX,\,n+1}$ și $x_{TOX,n}$ — puncte obținute la intersecția mai multor drepte secționale cu cele două ramuri ale curbei binodale (tabelul 5).

Extremitățile curbei de operație sînt reprezentate de punctele: *a* ($x_{TOX} = x_{TOX,0} = 69\%$; $y_{TOX} = y_{TOX,1} = 31\%$) și *b* ($x_{TOX} = x_{TOX,n} = 5\%$; $y_{TOX} = y_{TOX,\,n+1} = 0$, deoarece s-a utilizat solvent pur). Din punctul *a* de pe curba de operație s-au dus drepte orizontale și verticale, între curba de repartiție și curba de operație, pînă s-a depășit verticala cu abscisa $x_{TOX,n} = 5\%$.

Numărul treptelor teoretice de extracție necesar este egal cu numărul orizontalelor din această construcție grafică, și anume două.

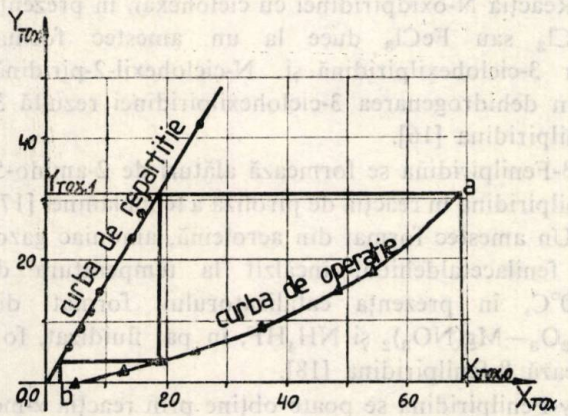


Fig. 4*a*. Diagrama de repartiție pentru sistemul TOX — H_2O — Bz, la $t = 60°C$.

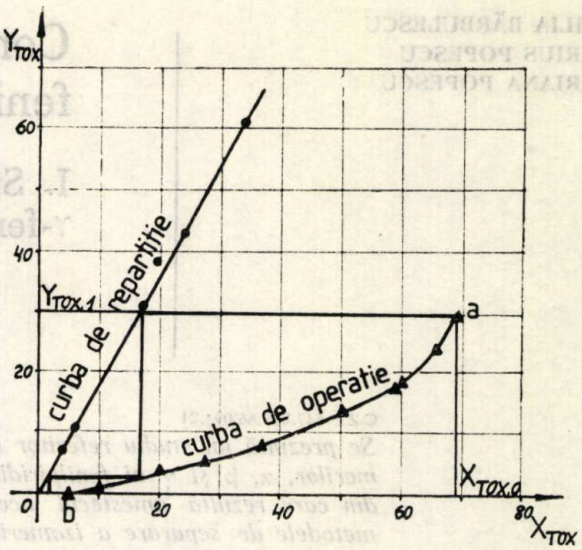


Fig. 4 *b*. Diagrama de repartiție pentru sistemul TOX — H_2O — DCE, la $t = 60°C$.

Tabelul 5

DATELE NECESARE PENTRU TRASAREA CURBEI DE OPERAȚIE

a. Sistemul ternar: TOX — H_2O — Bz

Concentrație TOX în extract ($Y_{TOX,\,n+1}$): 0,00; 2,19; 3,43; 5,00; 9,06; 14,97; 18,13; 31,00

Concentrație TOX în rafinat ($X_{TOX,\,1}$): 5,00; 13,13; 18,75; 24,84; 36,33; 48,43; 54,48; 69,00

b. Sistemul ternar: TOX — H_2O — DCE

Concentrație TOX în extract ($Y_{TOX,\,n+1}$): 0,00; 1,25; 3,70; 5,31; 8,13; 13,75; 17,50; 19,30; 24,37; 30,00

Concentrație TOX în rafinat ($X_{TOX,\,n}$): 5,00; 10,00; 20,00; 27,50; 36,88; 50,00; 58,88; 60,00; 66,25; 69,00

Concluzii

Se constată o bună concordanță între cele două metode de calcul pentru numărul treptelor teoretice de extracție.

Cei doi solvenți studiați au performanțe similare, selectarea unuia dintre ei pentru scopuri tehnologice se va face pe alte criterii, cum ar fi inflamabilitate, disponibilitate, preț de cost.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. nr. 86 013, 1984.
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 3 552 278, 1970.
3. SOARE, S., PRECUP, I. și TARAN, C., „Extracția lichid — lichid", Ed. Tehnică, București, 1963.
4. BRATU, E. A., „Operații unitare în ingineria chimică", 3, Ed. Tehnică, București 1985.
5. TREYBAL, R. E., „Liquid extraction", McGraw-Hill book Co., inc. New-York, 1951.

Intrat în redacție: 5.X.1987

EMILIA BĂRBULESCU
MARIUS POPESCU
MARIANA POPESCU

Contribuţii la studiul fenilpiridinelor

I. Sinteza şi separarea α, β şi γ-fenilpiridinelor

C.Z.: 547.828:66.095.21

Se prezintă un studiu referitor la metodele de sinteză specifice izomerilor, α, β şi γ ai fenilpiridinei şi la metodele comune de sinteză din care rezultă amestecul acestora. De asemena, sînt prezentate metodele de separare a izomerilor α, β şi γ din amestecul de fenilpiridine. Analiza prin spectroscopie de RMN a fenilpiridinelor sintetizate a pus în evidenţă formarea unor compuşi între izomerii fenilpiridinei.

The paper presents a study referring to the synthesis methods of the α, β, and γ isomers of the phenylpyridine and to common synthesis methods for their mixture. The methods of separation of the α, β and γ isomers from the phenylpiridines mixtures are also presented. The RMN spectroscopy analysis of the synthesized phenylpyridines showed the formation of compounds of phenylpyridine isomers.

Представляется работа относительно методов синтеза, специфических для изомеров α-, β-, и γ фенилпиридина и совместных методов синтеза, из которых следует их смесь. Также, представлены методы отделения изомеров α, β и γ из смеси фенилпиридинов. Анализ ЯМР синтезированных фенилпиридинов выявил образование некоторых соединений между изомерами фенилпиридина.

Fenilpiridinele reprezintă intermediari importanţi pentru sinteza derivaţilor piridinici cu acţiune biologică.

În literatură sînt descrise metode atît pentru sinteza individuală a celor trei izomeri α, ß şi γ ai fenilpiridinelor, cît şi a amestecurilor acestora.

Sinteza α-fenilpiridinei se poate realiza prin reacţia piridinei sau N-oxidpiridinei cu bromura de fenilmagneziu în diferite condiţii experimentale [1—3].

O altă posibilitate de sinteză a α-fenilpiridinei este reprezentată de reacţia piridinei cu fenillitiu [4, 5].

Tratarea 2-brompiridinei cu iodbenzen, în prezenţa pulberii de cupru într-un solvent organic, duce, de asemenea, la α-fenilpiridină [6].

Prin cicloadiţia acetilenei la benzonitril în prezenţa cobaltocenului [7, 8] se formează α-fenilpiridina. De asemenea, prin cicloadiţia acetilenei şi a fenilacetilenei la alanină în prezenţa catalizatorului Al_2O_3—CdF_2, la temperatură de 340—380°C, se obţine α-fenilpiridina în amestec cu piridină [9].

Reacţia de ciclocondensare a aldehidei benzoice în amoniac în prezenţa γ-aluminei duce la α-fenilpiridină [10].

Prin reacţia acroleinei cu metilfenilcetona şi amoniac în prezenţa catalizatorului Al_2O_3—$Mg(NO_3)_2$—TiF_4 rezultă α-fenilpiridina [11]. De asemenea, un amestec format din alcool alilic, metilfenilcetonă şi amoniac în prezenţa catalizatorului $Cd_3(PO_4)_2$, la temperatura de 350—375°C, formează α-fenilpiridina [12].

Dihidrooxazina încălzită la temperatura de 200°C formează α-fenilpiridina [13] cu randament de 80%.

ß-Fenilpiridina se poate prepara prin reacţia [14], din N-(3-piridil)-izobutiramidă, 3-aminopiridină şi clorură de nitrozil. De asemenea, se poate obţine din 3-aminopiridină, azotit de izoamil şi benzen, prin refluxare în atmosferă de azot [15].

Reacţia N-oxidpiridinei cu ciclohexan în prezenţa $AlCl_3$ sau $FeCl_3$ duce la un amestec format din 3-ciclohexilpiridină şi N-ciclohexil-2-piridină. Prin dehidrogenarea 3-ciclohexilpiridinei rezultă 3-fenilpiridina [16].

ß-Fenilpiridina se formează alături de 2-amino-5-fenilpiridina în reacţia de piroliză a fenilalaninei [17].

Un amestec format din acroleină, amoniac gazos şi fenilacetaldehidă, încălzit la temperatura de 460°C, în prezenţa catalizatorului format din Al_2O_3—$Mg(NO_3)_2$ şi NH_4HF, în pat fluidizat, formează ß-fenilpiridina [18].

γ-Fenilpiridina se poate obţine prin reacţia α-metilstirenului cu aldehidă formică şi clorură de amoniu [19].

Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, chim. MARIUS POPESCU şi biochim. MARIANA POPESCU, ICECHIM — Bucureşti, Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

γ-Fenilpiridina rezultă [20, 21] şi prin reacţia aldehidei cinamice cu eterul vinilbutilic în prezenţa hidrochinonei, la temperatura de 180°C.

Prin condensarea catalitică în fază gazoasă a aldehidei cinamice cu aldehidă acetică şi amoniac, în solvent inert şi în prezenţa γ-aluminei, se obţine γ-fenilpiridina [22].

Alte metode de sinteză a γ-fenilpiridinei au la bază reacţia clorurii de N-etoxicarbonilpiridiniu cu complexul C_6H_5-$CuBF_3$, formarea 4-fenil-1,4-dihidropiridinei şi oxidarea acesteia la 4-fenilpiridina [23, 24].

O metodă comună de sinteză individuală a celor trei izomeri ai fenilpiridinei o constituie reacţia de fotoliză a halogenopiridinelor în benzen [25]. Reactivitatea halogenopiridinelor creşte în ordinea Cl < Br < I, iar în funcţie de poziţia halogenului pe nucleul piridinic în ordinea $\alpha > \beta > \gamma$ şi pentru brom şi iodpiridine şi în ordinea $\beta > \alpha > \gamma$ pentru clorpiridine.

În literatura de specialitate [26—29], sînt descrise şi metode de sinteză din care rezultă amestecul celor 3 izomeri ai fenilpiridinelor.

Astfel, prin reacţia piridinei cu diferiţi agenţi de fenilare: clorură de benzendiazoniu, peroxid de benzoil, tetrabenzoat de plumb, feniliodazobenzenzoat, nitrozoacetanilidă, fenilazotrifenilmetan, fenilhidrazina, se obţin amestecuri de izomeri ai fenilpiridinei.

Reacţia de fotoliză a difenilsulfonei în piridină conduce la formarea amestecului celor trei izomeri fenilpiridinici [30]. De asemenea, prin iradierea unor oxime în piridină, se pot obţine cei trei izomeri ai fenilpiridinei [31].

Prin reacţia N-nitrozodifenilureei simetrice cu piridină sau cu diferiţi complecşi metalici ai acesteia în DMF, se formează amestecuri de piridine monofenilate [32].

Separarea şi identificarea izomerilor fenilpiridinei se pot realiza după metodele descrise în literatură [26, 33], fie prin transformarea în picraţi, care apoi sînt separaţi prin recristalizare fracţionată din acetonă şi alcool, fie prin formarea complecşilor cu clorurile metalelor Co, Ni, Hg, Zn în mediul hidrocarbamat.

Partea experimentală

Sinteza individuală a celor trei izomeri α, β, γ ai fenilpiridinei s-a efectuat după metodele descrise în literatura de specialitate [1, 14, 19].

S-au studiat reacţia de fenilare a piridinei cu clorură de benzendiazoniu şi obţinerea amestecului de fenilpiridine după metoda descrisă în literatura de specialitate [26].

Izolarea celor trei izomeri s-a făcut prin transformarea în picraţi şi separarea acestora prin recristalizare fracţionată din acetonă şi alcool.

În experienţele efectuate [34] pentru sinteza şi separarea celor trei izomeri ai fenilpiridinelor prin această metodă, s-a observat că, în afară de cei trei picraţi cu următoarele puncte de topire: 171—173, 159—161 şi 193—194°C corespunzător izomerilor α, β, γ, s-a obţinut şi un picrat cu *p. t.* = 133—135°C.

Din picratul avînd *p.t.* = 171—173°C, considerat a fi corespunzător izomerului α, la distilarea produsului lichid obţinut după tratare cu o soluţie 5% NaOH, s-a separat un produs cristalizat sub formă de plăci şi care după două recristalizări din heptan are *p. t.* = 56—58°C. Acest compus a fost semnalat şi în literatura de specialitate [35] (*p.t.* = 54—55°C) încă din anul 1924, fără a fi stabilit structura lui. Din picratul cu *p.t.* = =133—135°C s-a obţinut un produs lichid avînd *p.f.* = 123—124°C/10—12 mm Hg.

Pe baza diferenţei în ceea ce priveşte viteza de cuaternizare a α, β şi γ fenilpiridinelor cu iodura de cetil [34], s-a realizat separarea acestora sub formă de sare de amoniu cuaternar. Astfel, după 8 h de încălzire, la temperatura de 65—70°C, a amestecului de fenilpiridine cu iodură de cetil în acetonă, se separă izomerul γ sub formă cristalină, după aproximativ 20 h se separă izomerul ß sub formă de produs vîscos, iar izomerul α se separă de iodura de cetil nereacţionată prin distilare în vid.

Cu iodura de metil se poate realiza separarea izomerului γ la temperatura de 20°C, în timp de 30—45 min, pentru izomerul ß este nevoie să se încălzească la 90°C timp de o oră, iar pentru izomerul α este nevoie de încălzire timp de 10 h, la 90°C.

Rezultate şi discuţii

Pentru caracterizarea fenilpiridinelor sintetizate s-a efectuat studiul RMN al tuturor compuşilor obţinuţi.

Spectrul RMN (solvent CCl_4, conc. 10%, TMS intern) al amestecului iniţial de fenilpiridine obţinut

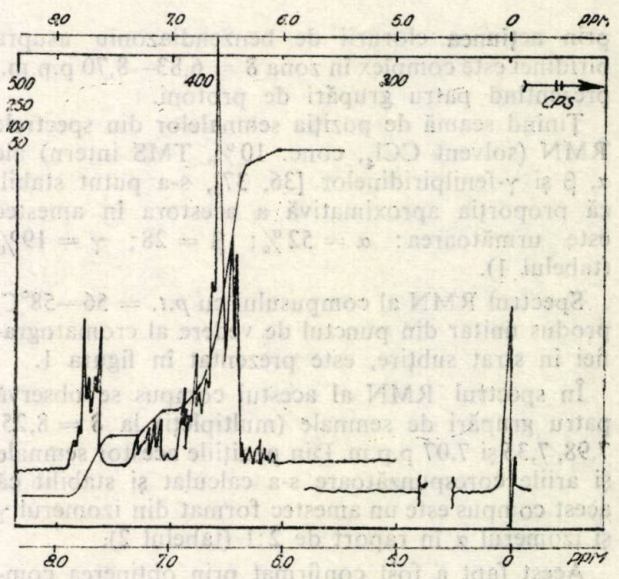
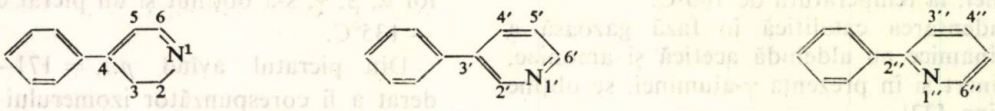


Fig. 1. Spectrul RMN al compusului cu *p.t.* = 56—58°C (solvent CCl_4; conc. 10%; TMS intern).

Tabelul 1

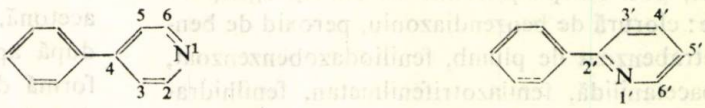
CALCULAREA PROPORȚIEI IZOMERILOR α, β ȘI γ-FENILPIRIDINELOR DIN SPECTRUL RMN.



	σ, p.p.m.					Aria semnalelor	%
	8, 68	8,55	8,07	7,93	7,80—6,83		
	2'	2, 6, 6', 6''	3''	4''	3, 5, 4', 5' 5'' și protonii fenilici		
TOTAL	6	25		22	136	189	100
Izomerul γ	—	8		—	28	36	19
Izomerul β	6	6		—	42	54	28
Izomerul α	—	11		22	66	99	52

Tabelul 2

CALCULAREA PROPORȚIEI IZOMERILOR α ȘI γ DIN COMPUSUL CU p.t. 56—58°.



	σ, p.p.m.				Arii totale	%
	8,52	7,98	7,35	7,07		
	protonii 2, 6, 6'	protonii 3', 4'	protonii fenilici și 3, 5	protonul 5'		
Aria izomerilor γ și α	33	14	124	9	180	100
Aria corespunzătoare izomerului γ	26	—	91	—	117	65
Aria corespunzătoare izomerului α	7	14	33	9	63	35

prin acțiunea clorurii de benzendiazoniu asupra piridinei este complex în zona $\delta = 6{,}83—8{,}70$ p.p.m., prezentînd patru grupări de protoni.

Ținînd seamă de poziția semnalelor din spectrele RMN (solvent CCl_4, conc. 10%, TMS intern) ale α, β și γ-fenilpiridinelor [36, 37], s-a putut stabili că proporția aproximativă a acestora în amestec este următoarea: α = 52%; β = 28; γ = 19% (tabelul 1).

Spectrul RMN al compusului cu *p.t.* = 56—58°C, produs unitar din punctul de vedere al cromatografiei în strat subțire, este prezentat în figura 1.

În spectrul RMN al acestui compus se observă patru grupări de semnale (multipleți) la $\delta = 8{,}25$, 7,98, 7,35 și 7,07 p.p.m. Din pozițiile acestor semnale și ariile corespunzătoare s-a calculat și stabilit că acest compus este un amestec format din izomerul γ și izomerul α în raport de 2:1 (tabelul 2).

Acest fapt a fost confirmat prin obținerea compusului cu *p.t.* = 56—58°C din amestecul de izomeri γ și α, în raport de 2:1, încălzit timp de 2 ore, la 150°C. De asemenea, acest compus se separă sub formă de plăci cristaline la distilarea amestecului de fenilpiridine deși, în general, se consideră că produsul cristalin care se separă la această distilare este izomerul γ (*p.t.* = 69—70°C).

Concluzii

1. Sinteza cantităților mari de α, β și γ-fenilpiridine implică unele dificultăți experimentale: reacții în mai multe etape, utilizarea catalizatorilor speciali, randamente scăzute și grade de puritate diferite.

2. La sinteza amestecului de fenilpiridine izomere prin reacția clorurii de benzendiazoniu cu piridina, s-a pus în evidență formarea unui compus cristalin avînd *p.t.* = 56—58°C. Acest compus este format din izomerii γ și α-fenilpiridinei, în raport molar 2:1.

3. În literatura de specialitate nu sînt descrise încă metode practice convenabile pentru separarea amestecului celor trei izomeri ai fenilpiridinei.

4. S-a elaborat o metodă de separare a izomerilor α, ß şi γ ai fenilpiridinei pe baza diferenţei în ceea ce priveşte viteza reacţiei de cuaternizare cu halogenuri de alchil.

Bibliografie

1. BERGSTROM, F. W. şi Mc. ALLISTER, S. H., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 2 845.
2. EIJI, OCHIAI şi KOH, ARIMA, J. Pharm. Soc. Japan, **69**, 1949, p. 51.
3. WEBB, T. R., Tetrahedron Lett., **26**, 1985, p. 3191.
4. ZIEGLER, K. şi ZEISER, H., Ber. deuth. Chem. Ges., **63**, 1930, p.1847.
5. CHOO-SENG, GIAM şi KEIYU, UENO, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 3 166.
6. GOSHAEV, V., Brevet U.R.S.S., nr. 327.194, 1972.
7. WAKATSUKI, YASUO, Synthesis, nr. 1, 1976, p. 26.
8. * * * Brevet R.F.G. nr. 2615309, 1977.
9. ISMAILOVA, L. A., YUSUPOV, D. şi AKHMEROV, K. M., Khim. Geterotsikl. Soedin, **3**, 1984, p. 417.
10. LIEPINYA, I. M., SILE, M. K. şi ARATS, A. A., React. Kinet. Catal. Lett. **26**, 1984, p. 123.
11. * * * Brevet R.F.G., nr. 2639701, 1978.
12. YASHO, MORITA, Yakugaku Zasshi, **78**, 1958, p. 216.
13. FARAGHER, R. şi GILCHRIST, T. L., J. Chem. Soc., Chem. Commun, **8**, 1977, p. 252.
14. RAPOPORT, H., LOOK, M. şi KELLY, G. J., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 6 293.
15. * * * Brevet japonez, nr. 8216862, 1982.
16. SAIDOVA, F. M. şi AMANTUR, D., C.A. **87**, 1977, 134968 b.
17. TSUSI, KUNIRO, Jakugaku Zasshi **98**, 1978, p. 910; C.A. 1978, **89**, 163925 g.
18. * * * Brevet Anglia nr. 2020270, 1979.
19. SCHMIDLE, C. J. şi MANSFIELD, R. C., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 1 702.
20. CIUMAKOV, YU. I., Zhur, Obsheh. Khim., **34**, 1964, p. 3 515.
21. CIUMAKOV, YU. I., Brevet U.R.S.S., nr. 163284, 1964.
22. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 527425, 1976.
23. AKIBA, KINYA, Tetrahedron Lett, **23**, p. 429, 1982.
24. AKIBA, KINYA, ISEKI, Y. şi WADA, MOKOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 1984, p. 1 994.
25. TETRASHIMA, M., Heterocycles, **15**, 1981, p. 1 075.
26. HAWORTH, J W., HEILBRON, J. M. şi HEY, D. H., J. Chem. Soc. 1940, p. 349.
27. ANGOOD, V., HEY, D. H., şi WILLIAMS, A. I., J. Chem. Soc 1952, p. 2 094.
28. BURRI, P., Helv. Chem. Acta, **57**, nr. 2, 1974, p. 395.
29. CRANK, G. J. şi GATELY, G. T., Anst. J. Chem. **37**, nr. 12, 1984, p. 2 499.
30. NAKABAYASHI, T. şi ABE, J., Phosphorus Sulfur **1**, nr. 2—3, 1976, p. 285.
31. HASEBE, MASATO şi KOGAWA, KOICHI, Tetrahedron Lett. **25**, nr. 35, 1984, p. 3 887.
32. ROY, J. şi GRITTER, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 4 724.
33. CIUMAKOV, YU. J. şi LUGOVSKOI, E. V., Brevet U.R.S.S. nr. 180600 şi 180601, 1966.
34. BARBULESCU, E., Teză de doctorat, Inst. Politehnic — Bucureşti, 1969 p. 43.
35. GOMBERG, M. şi BACHMANN, E. N., J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1924, p. 2 339.
36. MURELL, J. N., GIL, V. M. şi VANDUIJNEVELDT, F. B., Rec. Trav. Chim. **84**, 1965, p. 1 399.
37. MATHIESON, D. W., „Nuclear Magnetic Rezonance for Organic Chemists" Acad. Press, Londra, 1967, p. 184.

Intrat în redacţie: 1. XI. 1987.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI MEDICAMENT CU ACŢIUNE ANTIHISTAMINICĂ

Brevet R.S.R. nr. 89752

Procedeul de obţinere a unui medicament cu acţiune antihistaminică avînd drept componentă bioactivă un produs izolat din germeni de porumb se desfăşoară astfel: germenii de porumb se degresează cu solvenţi organici nepolari, se supun extracţiei cu 15 volume apă la temperatura de 50—60°C, timp de 1—3 h, sub agitare iar extractul apos este prelucrat în vederea condiţionării sub formă de drajeuri, tablete, spray sau soluţie buvabilă.

Avantajele procedeului conform invenţiei sînt următoarele:

— se valorifică superior materii prime accesibile industriei de medicamente;

— tehnologia de obţinere a medicamentului are un număr redus de faze şi se poate aplica pe o instalaţie obişnuită fără a necesita investiţii speciale de aparatură;

— se diversifică gama de medicamente antihistaminice indigene cu un medicament natural, de origine vegetală cu aplicabilitate în diverse domenii terapeutice de uz intern şi extern;

— medicamentul obţinut nu are contraindicaţii fiind lipsit de efectele secundare date de antihistaminicele de sinteză.

Dosar nr. 114004
Data înregistrării: 20.03.84
Data publicării: 30.07.86
Int. Cl.[4]: A61K35/78
A61K45/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti.

PROCEDEU DE POLIMERIZARE A CLORURII DE VINIL ÎN SUSPENSIE

Brevet R.S.R. nr. 89030

Invenţia se referă la un procedeu de polimerizare a clorurii de vinil, în prezenţa unui amestec de agenţi de suspensie formaţi din metilhidroxipropilceluloză şi hidroxietilceluloză, în vederea obţinerii unei policloruri de vinil cu densitate mare şi spectru granulometric îngust, destinată prelucrării prin extrudere şi injecţie, fără plastifiant, avînd o valoare K = 62—68.

Conform procedeului descris, apa demineralizată se dozează în autoclava de polimerizare încălzită, în prealabil, la 40—65°C, reacţia de polimerizare conducîndu-se în mediu reducător realizat prin adăugarea de 1—25 p.p.m. azotit de sodiu faţă de clorura de vinil, iar iniţiatorul de polimerizare un peroxidicarbonat de alchil sau izoalchil, se introduce sub presiune de azot peste masa de reacţie aflată sub agitare la temperaturi de 45—60°C.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— este un procedeu simplu şi economic;

— duce la obţinerea unei policloruri de vinil cu spectru de mase moleculare îngust, care se poate prelucra fără plastifiant prin extrudere sau injecţie;

— prin dozarea apei demineralizate preîncălzită în afara autoclavei de polimerizare se măreşte productivitatea autoclavelor şi se obţin reduceri ale consumului de abur la polimerizare.

Dosar: 114597
Data înregistrării: 21.05.84
Data publicării: 30.04.86

Int. Cl[3]: Co8F114/06
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

VICTORIA TOMESCU
CONSTANTIN ANDREI

Polietilenă reticulată

I. Obţinere şi proprietăţi

C.Z.: 678.742.2

Lucrarea este o trecere în revistă a informaţiilor de literatură cu privire la obţinerea polietilenei reticulate în prezenţa peroxizilor organici. Se prezintă mecanismul procesului de reticulare, iniţiatorii, coagenţii de reticulare, precum şi antioxidanţii. În final, sînt redate proprietăţile polietilenei reticulate.

The paper is a review of the literature data regarding the manufacturing of the cross-linked polyethylene in the presence of the organic peroxides. The cross-linking mechamism, the initiators, the cross-linking agents and the antioxidants are described. Finally, the properties of the crosslinked polyethylene are given.

Работа является обзором литературных информаций относительно получения сетчатого полиэтилено в присутствии органических перокисей. Представляется механизм сетчатого процесса, инициаторы, сетчатые сореактивы и противоокислители. В конечной части представлены свойства сетчатого полиэтилена.

Reticularea reprezintă transformarea materialelor termoplastice în materiale cu comportare termoelastică prin formarea de legături intercatenare, ireversibile [1].

Prin reticulare se conservă unele proprietăţi fizice şi electrice ale polimerului de bază, dar în acelaşi timp noile materiale obţinute dobîndesc proprietăţi mecanice şi termice îmbunătăţite [2—4].

Dintre polimerii reticulaţi o mare dezvoltare au cunoscut-o poliolefinele şi, îndeosebi, polietilena de joasă densitate obţinută la presiune înaltă (reactor autoclavă şi tubular) [4, 5].

Sînt cunoscute trei procedee mari de reticulare a polietilenei: reticularea polietilenei prin iradiere, reticularea polietilenei cu radicali liberi generaţi în majoritatea cazurilor de peroxizi organici şi ultimul procedeu grefarea în topitură a polietilenei cu organosilani nesaturaţi hidrolizabili şi reticularea copolimerilor grefaţi obţinuţi prin acţiunea ulterioară a apei [6].

Primele lucrări privind reticularea polietilenei prin iradiere au fost iniţiate în anii 1947—1948 de Charlesby [7], iar fabricarea la scară industrială a început în anul 1952, în S.U.A. (General Electric Co.).

Mai tîrziu, în 1958 apare primul brevet referitor la reticularea polietilenei cu peroxizi organici [8], peroxidul de benzoil fiind unul dintre primii iniţiatori de reticulare a polietilenei [9], iar peroxidul de dicumil, comercializat iniţial de Hercules Powder Company (S.U.A.), iniţiatorul de reticulare cel mai utilizat pentru polietilenă [9, 10].

Ing. VICTORIA TOMESCU şi dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM. Secţia-Brazi

În această lucrare se prezintă informaţiile din literatură cu privire la reticularea polietilenei cu peroxizi organici.

1. Mecanismul procesului de reticulare

În cazul utilizării peroxizilor organici ca surse de radicali liberi, mecanismul reacţiei de reticulare depinde de mecanismul chimic de descompunere a peroxidului şi de reacţiile radicalilor primari cu macromolecule de polietilenă [11].

Principalele reacţii care au loc la reticularea în prezenţa dialchilperoxizilor cuprind următoarele trei trepte:

a. Treapta de iniţiere (scindarea homolitică a peroxidului):

$$ROOR' \xrightarrow[k_1]{\Delta,\ h\nu} 2RO\cdot \qquad (1)$$

b. Transferul de catenă:

$$RO\cdot + PH \xrightarrow{k_2} ROH + P\cdot \qquad (2)$$

$$R\cdot + PH \xrightarrow{k_2} RH + P\cdot \qquad (3)$$

c. Treapta de terminare (reacţia de reticulare):

$$P\cdot + P\cdot \xrightarrow{k_3} P - P \qquad (4)$$

Concomitent cu aceste reacţii principale, pot avea loc şi următoarele reacţii secundare [12]:

d. Descompunerea ionică a peroxidului, în prezenţa agenţilor de oxidare puternici, a agenţilor de reducere şi a acceleratorilor (naftenat de cobalt, dimetilanilină etc.):

$$ROOR \xrightarrow{k_4} ROH + \text{diferite produse} \quad (5)$$

e. Descompunerea indusă a peroxidului:

$$RO\cdot + ROOR \xrightarrow{k_5} RO\cdot + RX + CO_2 \quad (6)$$

$$P\cdot + ROOR \xrightarrow{k_6} RO\cdot + RP + CO_2 \quad (7)$$

f. Reacţii de combinaţie:

$$RO\cdot + P\cdot \xrightarrow{k_7} ROP \quad (8)$$

$$RO\cdot + RO\cdot \xrightarrow{k_8} RX \quad (9)$$

g. Reacţii de interferenţă:

$$RO\cdot + AH \xrightarrow{k_9} ROH + A\cdot \quad (10)$$

$$P\cdot + AH \xrightarrow{k_{10}} PH + A\cdot \quad (11)$$

h. Reacţii de oxidare şi β — sciziune, care conduc la degradarea polimerului:

$$R-\dot{C}H-CH_2-CH_2-R' \xrightarrow{O_2} R-\underset{\displaystyle O-O\cdot}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CH_2-R' \xrightarrow{PH}$$

$$\xrightarrow{PH} R-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CH_2-R' \longrightarrow R-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H +$$

$$+ H_2C = CH-R' + H_2O \quad (12)$$

$$R-CH_2-\dot{C}-CH_2-CH-R' \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 +$$

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \end{matrix}$$

$$+ \cdot\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}-R' \quad (13)$$

în care:

ROOR este peroxidul organic;
PH — polimerul;
RO· — radicalul primar;
P· — radicalul polimeric;
P—P — polimerul reticulat;
R*X*, R*X'*, ROP, RP — produse rezultate din reacţia dintre radicalul primar, peroxid şi polimer;
AH — antioxidantul

În cazul disocierii homolitice a peroxidului, reacţia este de ordinul ~ 1 [13], iar pentru disocierea indusă a peroxidului reacţia este de ordinul a 1,5—2 [11].

Reticularea polietilenei în prezenţa peroxizilor organici este o reacţie puternic exotermă, a cărei căldură de reacţie este de −60 . . . 72 kcal/mol [14].

2. Iniţiatori de reticulare

Drept iniţiatori de reticulare, în procesul de fabricare a polietilenei reticulate, se utilizează peroxizii organici.

Peroxizii organici capabili să iniţieze reacţia de reticulare a polietilenei aparţin următoarelor patru clase: peroxiesteri, diacilperoxi, peroxicetali şi dialchilperoxizi. Dintre aceştia, dialchilperoxizii mono- şi bifuncţionali terţiari s-au dovedit a fi cei mai eficienţi iniţiatori de reticulare [15].

În selectarea peroxizilor organici trebuie să se ţină seama de următoarele criterii: activitatea peroxidului, temperatura de prereticulare sau ardere („scorching"), viteza de descompunere, timpul de reticulare, precum şi de modul de manipulare şi de dozare a lor.

În tabelul 1 sînt prezentaţi principalii peroxizi organici folosiţi pentru reticularea polietilenei.

Activitatea peroxidului organic este determinată atît de conţinutul în energie al radicalilor primari (condiţionat, la rîndul lui, de structura peroxidului), cît şi de structura polietilenei.

Tovstohatsko şi colaboratorii [16] apreciază că în reticularea polietilenei cu peroxizi organici, în funcţie de capacitatea de reacţie (de extragerea atomilor de hidrogen din catena polimerică) aceştia se ordonează astfel: cumil > *terţ*-butil > cumiloxi > *terţ*-butoxi > fenil > metil.

Conţinutul în oxigen activ şi viteza de descompunere a iniţiatorului de reticulare, exprimată prin timpul de înjumătăţire, au o importanţă deosebită în preselectarea peroxizilor organici ca iniţiatori de reticulare.

Iniţiatorul de reticulare trebuie să se utilizeze în astfel de concentraţii, încît conţinutul de oxigen activ să fie de minimum 0,12—0,16% [15].

Gregorian şi Bafford [17] apreciază că timpul de reticulare trebuie să fie de circa 10 ori mai mare decît timpul de înjumătăţire, iar cunoaşterea temperaturii de prereticulare sau ardere („scorching") este necesară pentru stabilirea temperaturii de prelucrare a polietilenei reticulabile.

O importanţă deosebită în obţinerea polietilenei reticulate o are structura polietilenei, îndeosebi masa moleculară, distribuţia masei moleculare, numărul şi natura ramificaţiilor de catenă, precum şi conţinutul de comonomer (coagent de reticulare).

3. Coagenţi de reticulare

Viteza de reticulare, cît şi unele proprietăţi ale polietilenei reticulate, îndeosebi densitatea de reticulare şi stabilitatea de deformare, sînt influenţate de tipul şi concentraţia coagentului de reticulare [18—20]. Aceşti coagenţi au şi un efect de plastifiant.

Literatura de specialitate recomandă a se utiliza drept coagenţi de reticulare, pentru polietilena reticulată, compuşi ce conţin mai multe legături nesaturate, dintre care cei mai activi sînt: esterii alilici ai acizilor bi- şi tricarbonilici organici sau anorganici, esterii acrilici şi metacrilici, cu derivaţii mono-, di- şi trietilenglicolului [21—24] şi acenaftenul [22].

În prezenţa acestor monomeri polifuncţionali, pot avea loc următoarele reacţii:

$$P\cdot + \underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}} = \longrightarrow P-\underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}}\cdot \quad (14)$$

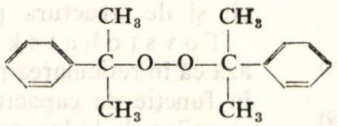
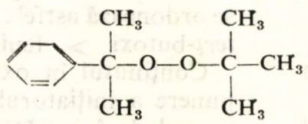
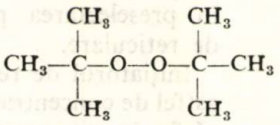
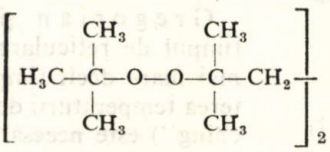
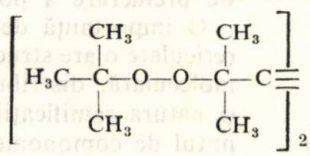
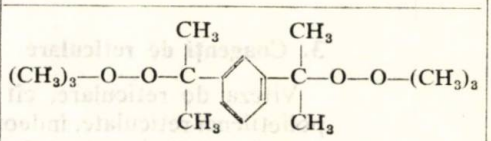
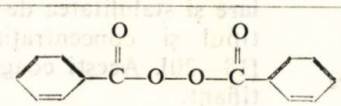
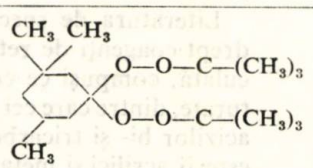
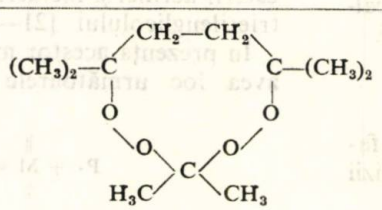
$$P-\underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}}\cdot + PH \longrightarrow P-\underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}}-H-P\cdot \quad (15)$$

$$P\cdot + P-\underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}}-H \longrightarrow P-\dot{M}\begin{matrix} H \\ P \end{matrix} \quad (16)$$

$$P-\underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}}\cdot + \underset{\displaystyle \|}{\underset{|}{M}} = \longrightarrow P-\underset{|}{\underset{\|}{M}}-\underset{|}{\underset{\|}{M}}\cdot \quad (17)$$

Tabelul 1

PEROXIZII ORGANICI UTILIZAȚI PENTRU RETICULAREA POLIETILENEI

Nr. crt.	Peroxidul	Structura	Conținutul în oxigen activ, %	Temperatura de prereticulare („scorching"), °C	Temperatura maximă de compoundare, °C	Temperatura de reticulare, °C
1	Peroxidul de dicumil		5,86	130	125	160—205
2	*Terț*-butilcumil-peroxid		7,31	140		170
3	Peroxid de di-*terț*-butil		10,61	150	140	180—240
4	2,5-di-metil-2,5-bis(*terț*-butil-peroxi)hexan		9,92	140	135	170—210
5	2,5-di-metil-2,5-bis(*terț*-butil-peroxi)hexină-3		10,05—10,61		145	180—240
6	1,3-bis(*terț*-butil-peroxi-*i*-propil) benzen		8,75	140		170
7	Peroxidul de benzoil		3,2	80	70	150
8	1,1-bis(*terț*-butil-peroxi)-3,3,5-trimetilciclohexan		10,16	110	110	135—180
9	3,3,6,6,9,9-hexa-metil-1,2,4,5-tetraoxociclononan		14,2	160		190

În reacțiile [14—17] s-a notat:

$\overset{\|}{=}$M este monomerul polifuncțional;

P· — radicalul polimeric.

Schober [25] apreciază că eficacitatea monomerului vinil de tipul metacrilatului de lauroil, utilizat drept coagent de reticulare pentru polietilena reticulată, este legată de relația dintre energia de localizare a carbonului din poziția ß a monomerului vinil și viteza de dimerizare a radicalului aduct rezultat.

4. Antioxidanți

Pentru a conferi polietilenei reticulate rezistență la degradarea termooxidativă este necesară stabilizarea acesteia cu antioxidanți.

Întrucît antioxidantul participă la reacția de reticulare, prin reacția secundară de interferență, exprimată prin ec. (10) și (11), influența acestuia asupra procesului de reticulare este în funcție de reactivitatea relativă a antioxidantului, r, exprimată prin relația:

$$\left(\frac{i}{i'}\right)^{0,5} = rk'\left(\frac{AH}{PH}\right) + k'' \qquad (18)$$

în care:

- i este cantitatea de inițiator de reticulare utilizată pentru polimerul stabilizat cu antioxidant;
- i' — cantitatea de inițiator de reticulare utilizată pentru polimerul care nu conține antioxidant;
- AH, PH — concentrațiile molare ale antioxidantului, respectiv polimerului;
- k', k'' — constante.

Literatura de specialitate indică utilizarea antioxidanților întrerupători de lanț (antioxidanți fenolici și aminici) și a antioxidanților preventivi [26—32].

Cercetările efectuate de S i m u n k o v a [33] au evidențiat faptul că reactivitatea antioxidanților aminici, în general, este mai mică comparativ cu cea a antioxidanților fenolici, fiind în funcție și de natura substituentului.

Reacția de degradare termooxidativă a polimerului este influențată de concentrația ionilor metalici, cu valență variabilă (Cu, Fe, Co, etc.). Prezența acestor ioni, în concentrații de 10—100 p.p.m., cauzează o micșorare drastică a duratei de utilizare a poliolefinelor [34, 35]. Această comportare trebuie avută în vedere în folosirea polietilenei ca izolator pentru conductori.

Se presupune că se formează oxidul cupros la interfața Cu/polietilenă care reacționează conform următoarelor reacții [36]:

$$Cu_2O + 1/2O_2 + 4R - C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2Cu^{++}(ROO^-)_2 + 2H_2O \qquad (19)$$

$$ROOH + Cu^{++} \longrightarrow Cu^{+} + ROO\cdot + H^{+} \qquad (20)$$

$$ROOH + Cu^{+} \longrightarrow Cu^{++} + RO\cdot + HO^{-} \qquad (21)$$

Pentru inhibarea efectului catalitic al cuprului, este necesară utilizarea dezactivatorilor de metal, în combinație cu antioxidanți [34, 37].

Cei mai utilizați dezactivatori de metal pentru polietilena reticulată sînt: N-saliciloil-N'-salicilidenhidrazina (SSH), N,N'-bis-[(3,5-di-*terț*-butil-4-hidroxifenil) propionil]hidrazină (Irganox MD 1024) și N,N'-bis-saliciloilhidrazina (BSH) [34, 37, 38].

5. Proprietățile polietilenei reticulate

Parametrul structural care caracterizează un polimer reticulat este densitatea de reticulare, exprimată prin numărul segmentelor de catenă din rețea ν, pe unitatea de volum sau prin masa moleculară medie numerică $\overline{Mc}$, a segmentelor de catenă dintre legăturile transversale.

Între aceste mărimi există următoarea relația [39]:

$$\frac{\nu}{V} = \frac{\rho}{\overline{Mc}} \qquad (22)$$

în care:

- ν este numărul segmentelor de catenă din rețea;
- V — volumul polimerului din rețea,
- ρ — densitatea polimerului.

Pentru determinarea densității de reticulare se utilizează metode fizice, care se bazează pe măsurarea unor proprietăți ale polimerului reticulat care sînt influențate de structura rețelei sale. Cele mai semnificative proprietăți sînt coeficientul de umflare, Q, modulul de elasticitate (E sau G) și alungirea.

Coeficientul de umflare Q este corelat cu numărul segmentelor de catenă din rețea prin următoarea ecuație [40]:

$$\nu = -\frac{\ln(1-q^{-1}) + q^{-1} + X_q^{-2}}{F_\varnothing \cdot \overline{V}_1 \cdot v_{2c}^{2/3} \cdot q^{-1/3}} - \frac{2d}{\overline{Mn}} \qquad (23)$$

în care:

$$q = 1 + Q\frac{\rho_p}{\rho_s};$$

- Q este coeficientul de umflare;
- ρ_p — densitatea polimerului;
- ρ_s — densitatea solventului;
- $\overline{V}_1$ — volumul parțial molar al solventului;
- X — patametrul de interacțiune Flory-Huggins;
- v_{2c} — fracția de gel;
- $\overline{Mn}$ — masa moleculară medie numerică a polimerului inițial;
- $\frac{2d}{\overline{Mn}}$ — factor de corecție pentru capetele de catenă;
- $F_\varnothing$ — factor corelat cu funcționalitatea rețelei.

Dependența modulului de elasticitate de masa moleculară medie numerică $\overline{Mc}$ este redată prin ecuația [41]:

$$Mc = \frac{RT\rho}{G} = \frac{3RT\rho}{E} \qquad (24)$$

în care:

- G este modulul de elasticitate pe direcție transversală;
- E — modulul de elasticitate pe direcția longitudinală;
- ρ — densitatea polimerului;
- R — constanta gazelor;
- T — temperatura de lucru.

Cea de-a treia metodă utilizată pentru determinarea densității de reticulare se bazează pe măsurarea alungirii probei la întindere uniaxială, corespunzătoare efortului aplicat [42]:

$$\nu = \frac{\sigma}{RT(\alpha - \alpha^{-2})} \qquad (25)$$

în care:

- σ este efortul aplicat;
- $\alpha = \frac{l - l_0}{l_0}$;
- l — lungimea epruvetei deformată uniaxial;
- l_0 — lungimea inițială a epruvetei.

O variantă a acestei metode, cunoscută sub denumirea de şocul termic („hot-set"), este utilizată frecvent la polietilena reticulată [43].

În literatura de specialitate [39, 42], pentru determinarea densităţii de reticulare se indică folosirea şi a următoarei ecuaţii:

$$\frac{\nu}{V} = \frac{f^x}{A_\varnothing \, KT \, \nu_{2s}^{2/3}} \tag{26}$$

în care:

$A_\varnothing$ este factorul de structură, care depinde de funcţionalitatea reţelei;
k — constanta lui Boltzmann;
T — temperatura de lucru;
ν_{2s} — fracţia de volum a polimerului.

Efortul f^x este dat de ecuaţia empirică Mooney-Rivlin care prezintă relaţia dintre efort şi deformarea unidirecţională:

$$f^x = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\alpha}\right)(\alpha - \alpha^{-2}) \tag{27}$$

în care: C_1 şi C_2 sînt constante empirice

Între modulul de elasticitate gradul de reticulare şi coeficientul de umflare există o strînsă interdependenţă [44].

În figurile 1 şi 2 se prezintă variaţia modulului de elasticitate şi a gradului de reticulare în funcţie de coeficientul de umflare Q [44] iar în figura 3 se prezintă corelaţia dintre coeficientul de umflare Q şi gradul de reticulare de conţinutul în iniţiator de reticulare [43].

Structura polietilenei reticulate se reflectă şi în proprietăţile fizico-mecanice şi termice ale acesteia.

În tabelul 2 sînt prezentate principalele proprietăţi ale polietilenei reticulate comparativ cu polietilena nereticulată [44].

Deosebirile sînt elocvente mai ales în privinţa rezistenţei la fisurare (stress-cracking) a gradului de reticulare şi a alungirii la rupere la 150°C.

Rezistenţa la rupere în funcţie de concentraţia iniţiatorului de reticulare este prezentată în figura 4 [45].

În literatura de specialitate sînt prezentate şi alte proprietăţi ale polietilenei reticulate influenţate, îndeosebi, de prezenţa materialelor de umplutură, care se pot folosi în concentraţii mult mai ridicate, comparativ cu polietilena termoplastică [46—49].

N a r k i s şi colaboratorii [46] apreciază că negrul de fum de tip MT (medium thermal, Vanderbilt) şi de tip Ketjen black EC (Akzo Chemie Olanda) utilizat ca material de umplutură la polietilena reticulată contribuie la eliminarea fenomenului NTC (negative temperature coefficient) specific polietilenei termoplastice. Acest fenomen datorat distribuţiei neuniforme a negrului de fum conduce la o reproductibilitate slabă a curbelor rezistivitate—temperatură pentru diferite cicluri de încălziri. Eliminarea acestui fenomen face ca proprietăţile electrice, îndeosebi conductibilitatea electrică, să prezinte o bună reproductibilitate.

Carbonatul de calciu natural de tip Omya EX H 1 se poate utiliza în concentraţii $\leqslant 40\%$, contribuind la o reducere sensibilă a timpului de prereticulare („scorcking") [47].

I v a n o v a şi colaboratorii [48] au studiat influenţa diferitelor materiale de umplutură: cretă, talc, caolin şi oxizi metalici asupra proprietăţilor fizico-mecanice şi electrice ale polietilenei reticulate. Autorul apreciază că oxidul de zinc utilizat în concen-

Tabelul 2

PROPRIETĂŢILE POLIETILENEI RETICULATE, TIPUL LUPOLEN KR 1336 [45].

Proprietatea	Metoda de analiză	Polietilena reticulată	Polietilena nereticulată
Densitatea, g/cm³	DIN 53479	0,916	0,924
Indicele de fluiditate, g/10 min.	DIN 53735	—	2
Coeficientul de gonflare, Q	2 h la 140°C solvent: *p*-xilen.	4—6	dizolvată
Conţinutul de gel, % (gradul de reticulare)	8 h la 140°C solvent: *p*-xilen	85	dizolvată
Căldura de topire, cal/g	—	27,5	30,9
Rezistenţa la tracţiune, daN/cm²	DIN 53455		
20°C		200	150
150°C		5	—
Alungirea la rupere, %	DIN 53455		
20°C		450	550
150°C		200	—
Duritatea Shore, scara C	DIN 53505	77	85
scara D		42	47
Modulul de elasticitate, kgf/cm²	DIN 53457		
23°C		1 700	2 500
150°C		12	—
Rezistenţa la fisurare, h	ASTM-D-1693-66	1 000	2
Constanta dielectrică, εr, la 10^6Hz	DIN 53483	2,4	2,3
Tangenta unghiului de pierderi dielectrice, tan δ, 10^6Hz	DIN 53483	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Rezistivitatea de volum, Ωcm	DIN 53482	$>10^{16}$	$>10^{16}$

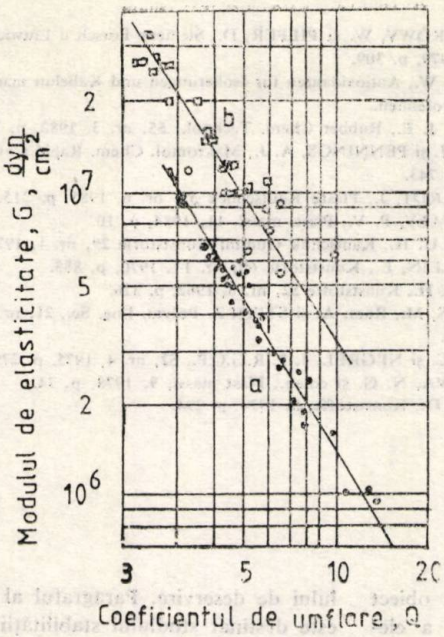


Fig. 1. Relaţia dintre modulul de elasticitate şi coeficientul de umflare Q la polietilena reticulată:
a — măsurători efectuate la 190°C; *b* — măsurători efectuate la 150°C.

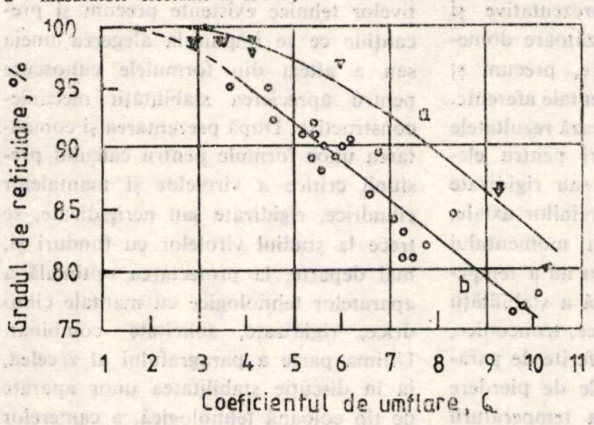


Fig. 2. Gradul de reticulare funcţie de coeficientul de umflare Q la polietilena reticulată:
a — cu densitate mare; *b* — cu densitate mică

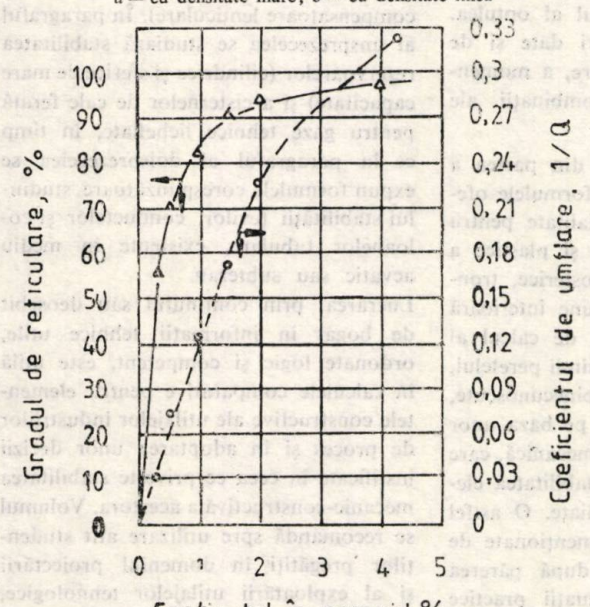


Fig. 3. Variaţia coeficientului de umflare şi a gradului de reticulare funcţie de conţinutul în 1,3-bis(*terţ*-butilperoxiizopropil)benzen.

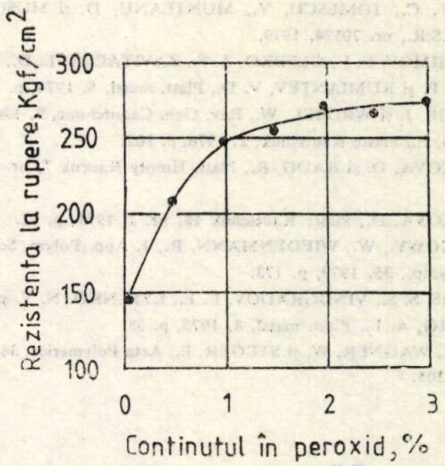


Fig. 4. Rezistenţa la rupere a polietilenei reticulate în funcţie de concentraţia peroxidului de dicumil.

traţie de 20% modifică neesenţial rezistenţa la tracţiune şi alungirea la rupere şi, în acelaşi timp, conferă polietilenei reticulate o mai bună stabilitate dimensională la temperatura de 200°C, comparativ cu polietilena reticulată, care nu conţine umpluturi.

Creta sau făina de cuarţ utilizate ca materiale de umplutură pentru polietilena reticulată contribuie la micşorarea contracţiei termice a cuplului conductor/izolator, lucru deosebit de important în exploatarea conductorilor electrici de înaltă tensiune pentru temperaturi joase [49].

Ca materiale de umplutură pentru polietilena reticulată sînt citate în literatură şi silicea de tip Aerosil şi diferiţi silicaţi, menţionîndu-se că proprietăţile mecanice ca: rezistenţa la tracţiune şi alungirea la rupere după îmbătrînire termică sînt diminuate în prezenţa acestor umpluturi „albe" [44].

Bibliografie

1. TROSTIANSKAIA, B. şi BABAEVSKI, P. G., Uspehii Himii, **40**, nr. 1, 1971, p. 117.
2. NARKIS, M. şi MILTZ, I., J. Appl. Polym. Sci., **12**, nr. 5, 1968, p. 1 031.
3. NOWAK, P. şi SAURE, M., Kunststoffe, **56**, 1966, p. 390.
4. WUNSCH, K. şi KOHLMANN, G., Plaste Kautschuk, **13**, nr. 5, 1966, p. 258.
5. ARNAUD, P., Offic. Plastiques Caoutchouc, **16**, nr. 5, 1969, p. 361.
6. MUNTEANU, D., Mat. Plastice, **19**, nr. 2, 1982, p. 75.
7. ROBINSON, J. G., Polymer Age, **1**, nr. 6, 1970, p. 272.
8. * * * Offic. Plastiques Caoutchouc, **40**, 1972, p. 551.
9. CARLSON, B. C., SPE J., 1961, p. 265.
10. * * * Hercules Powder Company: Di-Cup and Vul-Cup peroxides (Bulletin ORC-101B), 1980.
11. RADO, R. şi LAZAR, M., J. Polym. Sci., **53**, 1961, p. 67.
12. RHEINFELD, D., Gummi Asbest Kunststoffe (GAK) **28**, nr. 2, 1975, p. 80.
13. BALLINI, G., GIANDINOTO, G. V., PANTANI G., şi PORTOLANI, A., Mat. Plastiche Elastomeri, **9**, 1963, p. 1 201.
14. RHEINFLED, D., Gummi Asbest Kunststoffe (GAK) **28**, nr. 6, 1975, p. 390.
15. BRAUN, D. şi RENDLEIN, W., Kunststofftechnik **9**, nr. 8, 1970, p. 275.
16. TOVSTOHATAKO, F. I., Plast. massî, **9**, 1985, p. 15.
17. GREGORIAN, R. S. şi BAFFORD, A. R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **3**, 1964, p. 267.
18. KERRUT, G., Kautschuk Gummi Kunststoffe **24**, nr. 8, 1971, p. 384,
19. DONTSOV, A. A., ROMANOVA, L. V., KOCHNOV, I. M. şi DUDNIKOVA L. V., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim, Khim Tekhnol., **17**, nr. 9, 1974, p. 140.
20. BATTAREL, G., Plastique Mod. Elastomères, **24**, nr. 9, 1972, p. 148.
21. ROMANOVA, L. V., DONTSOV, A. A., KOCHNOV, I. M., şi KANAUNOVA, A. A., Plast. massî, **1**, 1975, p. 49.
22. GLEBCO, A. S., BELIASOVA, G. L., EVDOCHIMOV ,E. I. şi RUMIANTEV, V. D., Plast. massî., **1**, 1977, p. 67.
23. RUMIANTEV, V. D., EVDOCHIMOV, E. I., VASILENKO, E. A. şi GLEBKO, A. S., Plast. massi., **2**, 1975, p. 64.
24. ANDREI, C., TOMESCU, V., MUSCA, G., Brevet R.S.R., nr. 74490. 1980.
25. SCHOBER, D. L., Wire J. 1978, p. 84.
26. ROMANOVA, L. V., DONTSOV, A. A., TROITSKII, I. D., PROICHEVA, A. G., MARKUSHKINA, L. A. şi DOGADKIN, B. A., Plast. massî, **9**, 1971, p. 34.
27. LORAND, G. E., Brevet S.U.A. nr. 3978180, 1976.

28. ANDREI, C., TOMESCU, V., MUNTEANU, D. şi MUSCA, G., Brevet R.S.R., nr. 70524, 1979.
29. EVDOCHIMOV, E. I., GLEBKO, A. S., ZAVITAEVA, L. D., MACAROV, G. P. şi RUMIANŢEV, V. D., Plast. massî, 8, 1974, p. 72.
30. LACOMBE, J. şi WROBEL, W., Rev. Gen. Caoutchouc, 9, 1961, p. 1.
31. KOVACS, E., Plaste Kautschuk, 2, 1976, p. 102.
32. SIMUNKOVA, D. şi RADO, R., Plast. Hmoty Kaucuk 7, nr. 7, 1970, p. 207.
33. SIMUNKOVA, D., Plaste Kautschuk 18, nr. 2, 1971, p. 92.
34. GENTZKOWV., W., WIEDENMANN, R., J. App. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 35, 1979, p. 173.
35. KHIN'KIS, S. S., VINOGRADOV, E. L., LYSENKO, N. V. şi GOL'-DEMBERG, A. L., Plast. massî, 8, 1975, p. 58.
36. SACK, S., WAGNER, W. şi STEGER, E., Acta Polymerica, 36, nr. 6, 1985, p. 305.
37. GENTZKOWV, W. şi PIEPER, D., Siemens Forsch u Entwicklber, 8, nr. 6, 1979, p. 309.
38. GYSIN, W., Antioxidanten für Isolierungen und Kabelun mantalungen aus Polyolefinen.
39. MARK, J. E., Rubber Chem. Technol., 55, nr. 3, 1982, p. 762.
40. BOER, J. şi PENNINGS, A. J., Makromol. Chem. Rapid Commun, 2, 1981, p. 743.
41. BONGARDT, J., Plaste Kautschuck 32, nr. 6, 1985, p. 215.
42. ZAMOTAEV, P. V., Plast. massî, 11, 1984, p. 10.
43. VOIGT, U. H., Kautschuk Gummi Kunststoffe 29, nr. 1, 1976, p. 17.
44. KOHNLEIN, E., Kunststoffe 60, nr. 11, 1970, p. 883.
45. FERCH, H., Kunststoffe 52, nr. 6, 1962, p. 326.
46. NARKIS, M., Ram, A. şi STEIN Z. Polym. Eng. Sc., 21, nr. 6, 1981, p. 1 049.
47. PRAT, C. şi NEGREL, J. P.,R.G.C.P., 52, nr. 4, 1975, p. 279.
48. IVANOVA, N. G. şi colab., Plast massî, 9, 1978, p. 74.
49. PEIER, D., Kunststoffe, 5, 1974, p. 294.

recenzii

A. PAVEL: „Stabilitatea recipientelor". Ed. Academiei R. S. România, 1985, 274 pag.

Continuare a volumului „Elastostabilitatea recipientelor cilindrice", premiat de Academia R. S. România în anul 1985, lucrarea de faţă se impune prin conţinutul dens şi competenţa exprimărilor. Partea întîi, „Elastostabilitatea recipientelor necilindrice circulare", debutează cu trecerea în revistă a contribuţiilor aduse de diverşi autori în domeniul solicitării la compresiune axială uniformă a structurilor cilindrice netede ovale, privind colapsul elastic şi comportarea postcritică a acestora. Continuînd cu influenţa presiunii exterioare, paragraful întîi se încheie cu exemplificarea pe cazul corpurilor ovoidale ale agregatelor pentru amestecare. Ecuaţiile fundamentale ale teoriei liniare (stabilitatea în mic) pentru învelişurile (tron)conice, cu/fără considerarea influenţei discontinuităţilor de structură, fac obiectul paragrafului al doilea. Se iau în discuţie, totodată, şi elementele pentru rigidizare şi efectul acestora. Diversele formule, stabilite teoretic, sînt confruntate cu date experimentale, obţinute pentru solicitări simple sau combinate. Se fac, în această ordine de idei, recomandări utile pentru calculele practice. Stabilitatea mantalelor sferice sau bombate, precum şi a altor structuri de acest gen, face obiectul paragrafului al treilea. Problema de faţă, analizată prin metode variaţionale sau prin metode bazate pe integrarea numerică, pentru solicitarea dată de presiunea exterioară uniformă asupra structurilor netede, beneficiază de rezultate teoretice aplicative, cu utilitate reală. Structurile neconvenţionale (elipsoidale, paraboloidale, toroidale, torosferice)- după opinia autorului — sînt studiate din punctul de vedere al stabilităţii elastice în paragraful al patrulea.

Partea a doua a lucrării are ca obiect de studiu stabilitatea neelastică a elementelor constructive ale recipientelor. Paragraful al cincilea prezintă succint curbele caracteristice reprezentative şi relaţiile de bază corespunzătoare domeniului plastic de solicitare, precum şi teoriile şi ecuaţiile fundamentale aferente. Paragraful al şaselea ilustrează rezultatele obţinute de diferiţi autori pentru elementele cilindrice netede sau rigidizate (cu inele) sub acţiunea sarcinilor axiale, a presiunii exterioare, a momentului încovoietor, în prezenţa sau nu a temperaturii. Formule de analiză a stabilităţii plastice a structurilor conice, tronconice, sferice sau bombate sînt oferite de paragraful al şaptelea. Cazurile de pierdere a stabilităţii sub acţiunea temperaturii şi în condiţii de fluaj, pentru structuri cilindrice, conice, sferice sau bombate sînt ilustrate de paragraful al optulea. Se au în vedere solicitări date şi de prezenţa presiunii exterioare, a momentului încovoietor sau combinaţii ale acestora.

În paragraful al nouălea din partea a treia a lucrării se discută formulele oferite de literatura de specialitate pentru analiza stabilităţii elastice şi plastice a fundurilor elipsoidale, torosferice, tronconice, solicitate de presiune interioară sau exterioară. Formulele de calcul al presiunii critice sau al grosimii peretelui, aparţinînd unor norme binecunoscute, în acest caz, sînt stabilite pe baza unor considerente de rezistenţă mecanică, care iau în discuţie, indirect, stabilitatea elementelor constructive studiate. O astfel de optică, cu restricţiile menţionate de norme, este discutabilă, după părerea autorului, în anumite situaţii practice putînd deveni extrem de periculoasă din punctul de vedere al securităţii tehnice a instalaţiilor tehnologice şi a personalului de deservire. Paragraful al zecelea este destinat studiului stabilităţii aparatelor tehnologice. Precizările iniţiale scot în evidenţă unele dezavantaje ale normativelor tehnice existente precum şi precauţiile ce se impun la alegerea uneia sau a alteia din formulele cunoscute pentru aprecierea stabilităţii mecanic-constructive. După prezentarea şi comentarea unor formule pentru calculul presiunii critice a virolelor şi mantalelor cilindrice, rigidizate sau nerigidizate, se trece la studiul virolelor cu funduri şi, mai departe, la proiectarea optimală a aparatelor tehnologice cu mantale cilindrice, rigidizate, solicitate combinat. Ultima parte a paragrafului al zecelea, ia în discuţie stabilitatea unor aparate de tip coloană tehnologică, a camerelor de cocsare, a altor dispozitive şi elemente constructive (membrane de siguranţă, compensatoare lenticulare). În paragraful al unsprezecelea se studiază stabilitatea rezervoarelor (cilindrice şi sferice de mare capacitate) şi a cisternelor de cale ferată pentru gaze tehnice lichefiate, în timp ce în paragraful al doisprezecelea se expun formulele corespunzătoare studiului stabilităţii ţevilor, conductelor şi coloanelor tubulare, existente în mediu acvatic sau subteran.

Lucrarea, prin conţinutul său deosebit de bogat în informaţii tehnice utile, ordonate logic şi competent, este utilă în calculele comparative pentru elementele constructive ale utilajelor industriilor de proces şi în adoptarea unor decizii justificate în ceea ce priveşte stabilitatea mecanic-constructivă a acestora. Volumul se recomandă spre utilizare atît studenţilor pregătiţi în domeniul proiectării şi al exploatării utilajelor tehnologice, cît şi inginerilor proiectanţi şi cercetătorilor din domeniul menţionat.

R. I. IATAN

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Model matematic al transferului de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă

II. Soluționarea modelului matematic și verificarea experimentală a rezultatelor obținute

C.Z.: 681.5.015:532.13:66.012.2

Lucrarea propune un model matematic pentru transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă, considerînd rezistența la transferul de masă înglobată în interiorul picăturii, care aduce ca noutate modelul fizic și integrarea numerică a formei complete a ecuației generale de transfer de masă. Rezultatele modelului propus se verifică experimental cu abateri între 9—14%, confirmînd ipotezele de lucru adoptate pentru formularea și soluționarea modelului.

The present paper proposes a mathematical model for the mass transfer from a forming droplet to a viscous flow liquid, considering the mass transfer resistance inside the droplet. The novelty consists in the physical model and in the numerical integration of the complete form of the mass transfer general equation. The results of the proposed model were experimentally tested and errors of 9—14% were registered. The results confirmed the working hypotheses adopted for the formulation and the solving of the model.

В работе предлагается математическая модель для массопередачи от образующейся капли к вязкотекущей жидкости, учитывая сопротивление массопередаче внутри капли, что приводит к физической модели и числовому интегрированию полной формы общего уравнения массопередачи. Результаты предложенной модели проверяются экспериментально с отклонениями между 9—14% подтверждая рабочие гипотезы, принятые для формулировки и решения модели.

Modelul matematic al transferului de masă, cu fluxuri mici de substanță, de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă, cu considerarea rezistenței la transferul de masă înglobată în faza dispersă, este alcătuit din sistemul de ecuații cu derivate parțiale care descriu cîmpul de viteze și de concentrație din interiorul picăturii. Una dintre limitele de integrare, frontiera picăturii, variază ca lungime și poziție geometrică în timp, și pentru descrierea evoluției ei se utilizează modelul propus în lucrările [1, 5]. Activitatea de integrare numerică a sistemului de ecuații a impus elaborarea unui model fizic privind mecanismul transferului de masă în timpul formării picăturii, model care a fost prezentat în lucrarea [3].

Transferul de masă cu fluxuri mici de substanță nu perturbă cîmpul de viteze din interiorul picăturii, și din această cauză tehnica de rezolvare admite independența ecuațiilor curgerii de ecuația de transfer de masă.

Cîmpul de viteze din interiorul picăturii este descris de modelul fizic și matematic expus în lucrarea [2].

În aceste condiții, ecuația de transfer de masă se poate integra prin tehnica și în ipotezele de lucru analizate în lucrarea [3]. Se utilizează și în acest caz forma completă a ecuației de transfer de masă din cadrul modelului studiat, scrisă astfel:

$$\int_S (cv - D \text{ grad } c)\, dS = -\frac{d}{d\tau} \int_v c\, dV \qquad (1)$$

care se integrează în condițiile:

$$\text{la: } \tau = 0 \quad 0 > r < R \quad c = c_0 \qquad (2.1.)$$

$$\text{la: } \tau > 0 \quad r \to 0 \quad c = c_0 \qquad (2.2.)$$

$$\text{la: } \tau > 0 \quad r = R(\tau) \quad c = 0$$

Utilizarea programului de calcul dezvoltat în lucrarea [3] impune modificările cerute de construcția rețelei de discretizare în interiorul picăturii și de cîmpul de viteze diferit în interiorul picăturii de cel din exteriorul ei.

Mărimile prin care se adimensionalizează variabilele ecuației (1) sînt: c_0—concentrația inițială a componentului transferabil din interiorul picăturii, R — raza calotei sferice prin care se aproximează forma picăturii și v_a — viteza aparentă a lichidului din picătură.

Rezultatele integrării numerice sînt prezentate în figurile 1—4. Influența timpului de formare a

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

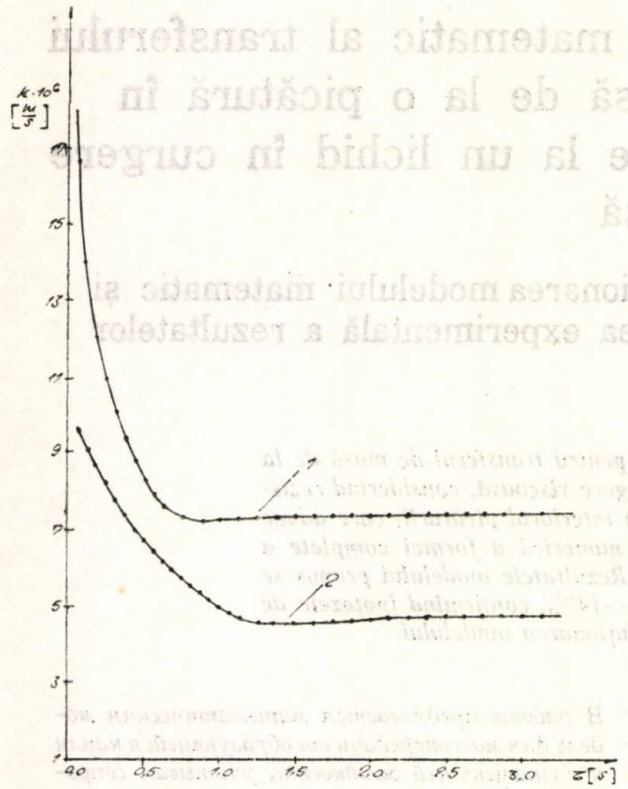


Fig. 1. Variaţia coeficientului momentan de transfer de masă cu timpul de formare a picăturii la $v_0 = 10^{-4}$ m/s şi $D = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$ m²/s:
1) $\tau_f = 3{,}62$ s; 2) $\tau_f = 5{,}6$ s.

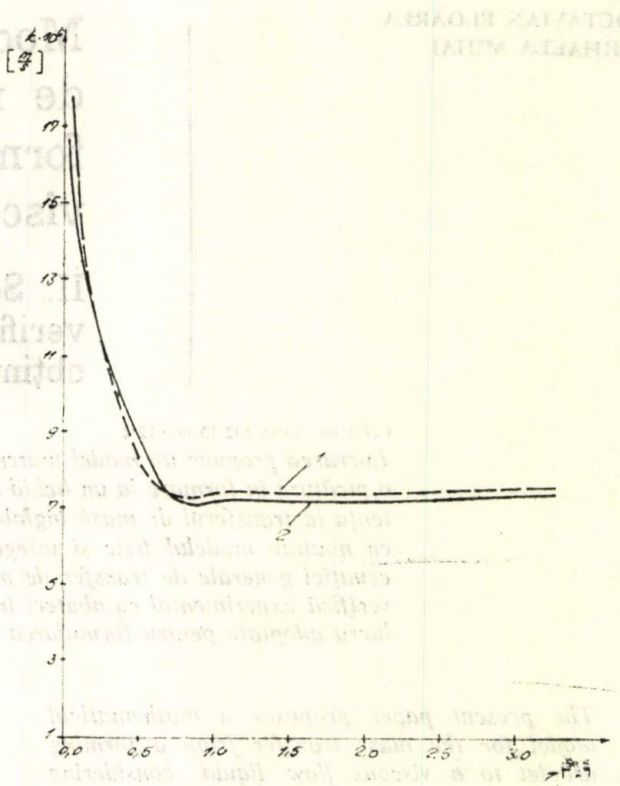


Fig. 3. Influenţa vitezei fazei continue asupra coeficientului momentan de transfer de masă la $\tau_f = 3{,}68$ s şi $D = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$ m²/s:
1) $v_0 = 10^{-4}$ m/s; 2) $v_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ m/s.

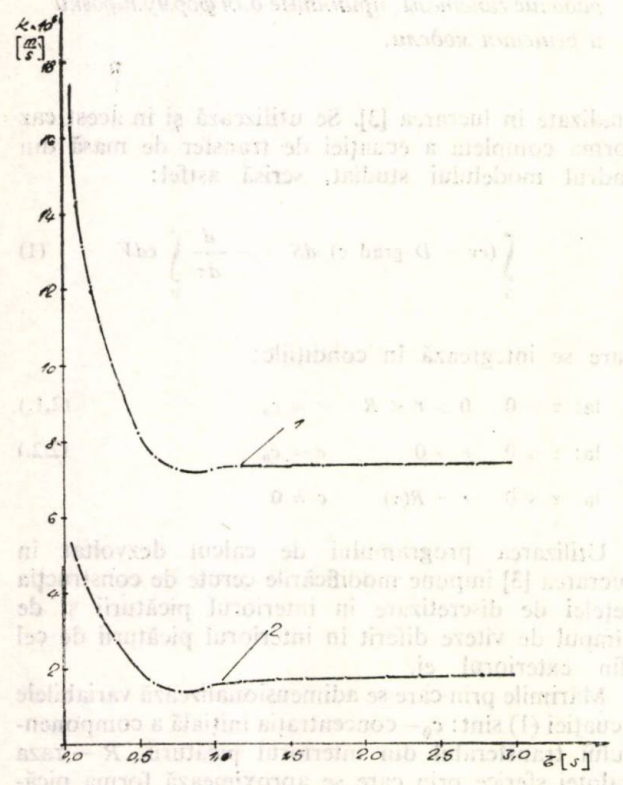


Fig. 2. Variaţia coeficientului momentan de transfer de masă cu valoarea coeficientului de difuziune al componentului transferabil pentru $v_0 = 10^{-4}$ m/s şi $\tau_f = 3{,}68$ s:
1) $D = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$ m²/s; 2) $D = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

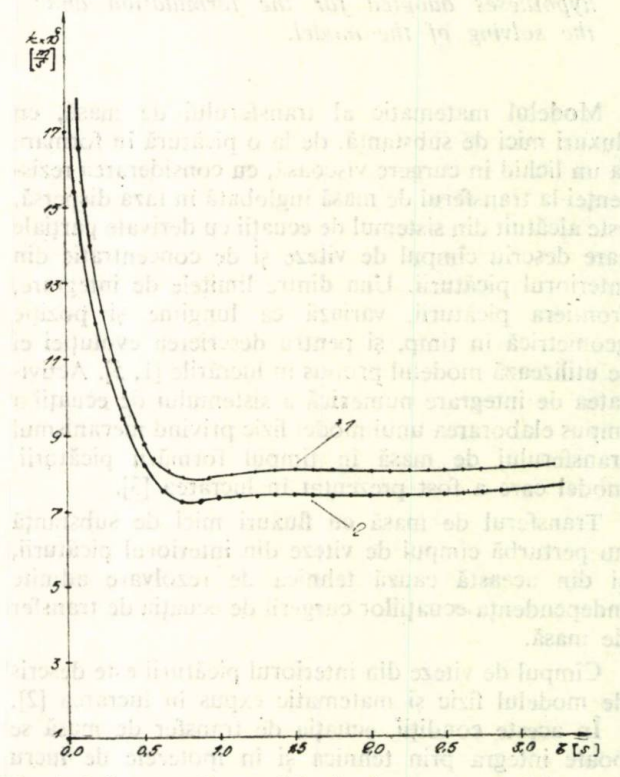


Fig. 4. Influenţa diametrului duzei asupra coeficientului momentan de transfer de masă la $D = 2{,}9 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $v_0 = 10^{-4}$ m/s şi $G_{vd} = 0{,}017$ cm³/s:
1) $r_N = 1{,}0$ mm; 2) $r_N = 1{,}5$ mm.

picăturii asupra coeficientului momentan de transfer de masă este importantă, după cum se observă în figura 1. Dublarea timpului de formare de la 3,68 la 5,2 s determină o scădere în medie cu 60% a valorii coeficientului momentan de transfer de masă. Dependența acestuia de timpul de formare a picăturii concretizată în relația dedusă din teoria penetrației:

$$k = C\sqrt{\frac{D}{\pi\tau_f}} \qquad (3)$$

prezintă o scădere cu 40% a coeficientului de transfer de masă la dublarea timpului de formare. Concordanța dintre rezultatele modelului matematic și relația (3) este satisfăcătoare și surprinzătoare, deoarece un fenomen atît de complex care depinde de mulți parametri care nu sînt cuprinși în relația (3) poate fi aproximat prin modele atît de simple.

Rezultă, deci, că la valori mici ale criteriului Reynolds, hotărîtoare în procesul de transfer de masă este valoarea coeficientului de difuziune.

De fapt rezultatul obținut indică o dependență a coeficientului de transfer de masă de timpul de formare la o putere mai mare de 0,5, pentru cazul studiat mai apropiat de valoarea 0,66.

Influența valorii coeficientului de difuziune a componentului transferabil asupra cantității de substanță transferată (fig. 2) este importantă. La o scădere cu un ordin de mărime a lui D coeficientul de transfer de masă scade în medie de 3,8 ori, pentru cazul testat și avertizează că la verificarea experimentală a modelului matematic valoarea coeficientului de difuziune trebuie măsurată cu acurateţe.

Viteza fazei continue nu influențează semnificativ valoarea coeficientului de transfer de masă în domeniul analizat, după cum indică și rezultatele prezentate în figura 3. O dublare a vitezei fazei continue de la 10^{-4} la 2.10^{-4} m/s la curgerea în contracurent a celor două faze influențează dinamica formării picăturii prin prelungirea primei etape de formare, fapt care este indicat și în figura 3.

Testarea influenței diametrului duzei de formare asupra valorii coeficientului de difuziune este prezentată în figura 4. Micșorarea diametrului duzei conduce la micșorarea volumului final al picăturii. La debit constant de alimentare cu fază dispersă se îmbunătățesc condițiile hidrodinamice din picătură și, deci, se intensifică transferul de masă, așa cum indică și figura 4.

Verificarea experimentală a modelului

Activitatea de verificare experimentală este dificilă, deoarece, spre deosebire de transferul de masă la formarea picăturilor cu rezistența înglobată în exteriorul picăturii, cantitățile de substanță transferate sînt mai mici, comparabile, în unele cazuri, cu erorile de măsurare caracteristice tehnicilor experimentale de laborator. Confruntarea dintre datele teoretice și experimentale impune măsurarea cu acurateţe a debitului fazei disperse și a proprietăților fizice ale sistemelor cu care se operează. Utilizarea instalației de laborator și a tehnicii experimentale prezentată în lucrarea [4] pentru sistemul: amestec toluen cu 10% acid acetic—apă distilată conduce la rezultate necorespunzătoare, deoarece transferul de masă al acidului acetic din picătură se suprapune peste transferul de masă al toluenului în apă, și în acest mod valorile măsurate sînt mult mai mari decît cele indicate de model. Pentru verificarea experimentală se preferă următoarea tehnică: se generează un număr de picături într-o coloană, iar picăturile formate se colectează din apropierea duzei și cantitatea de acid acetic netransferată se titrează cu soluție de hidroxid de potasiu. Coeficientul de transfer de masă se calculează astfel:

$$k = \frac{n_A}{n \cdot \overline{A} \cdot c^*}$$

unde:

n_A reprezintă cantitatea de acid acetic transferată;
n — numărul de picături formate;
$\overline{A}$ — aria medie a picături;
c^* — concentrația de echilibru interfazic.

Instalația experimentală (fig. 5) este compusă dintr-o coloană cilindrică în a cărei flanșă inferioară sînt montate duza pentru formarea picăturilor și ștuțul pentru evacuarea fazei continue. Debitul fazei continue se măsoară cu fluometrul *5* și este menținut constant prin alimentare de la vasul Boyle-Mariotte *7*. Debitul fazei disperse se măsoară prin raportul dintre volumul util al biuretei *8* adaptată în dispozitivul de menținere constantă și reglare a debitului și timpul de golire a acesteia. Debitul fazei disperse se reglează la valoarea dorită cu ventilul cu ac.

Picăturile formate prin duza *2* sînt colectate de pîlnia *3* și evacuate la vasul de probe *4*. Poziția pîlniei se stabilește aproape de picătură, astfel încît să nu perturbe hidrodinamica din jurul acesteia, dar să scurteze pe cît posibil etapa de plutire. Prin acestă tehnică se măsoară cantitatea de substanță transferată

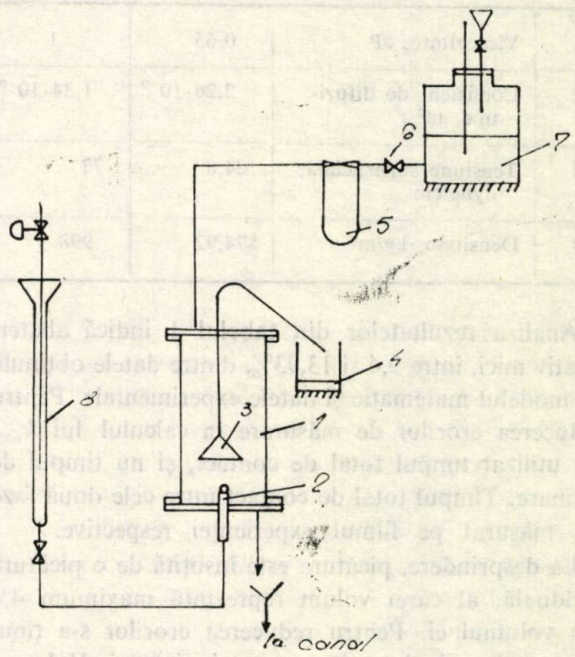


Fig. 5. Schița instalației experimentale:
1—coloană; *2*—duză; *3*—pîlnie colectare picături; *4*—vas de probe; *5*—fluometru; *6*—clemă Hoffmann; *7*—vas Boyle-Mariotte; *8*—dispozitiv pentru măsurarea și reglarea debitului fazei disperse.

Tabelul 1

COMPARAȚIE ÎNTRE DATELE EXPERIMENTALE ȘI CELE TEORETICE

Nr. crt.	Nr. picături generate	τ_f, s	v_0, m/s	k, m/s	k_{exp}, m/s	Abatere
1	75	3,68	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^{-6}$	$7,99 \cdot 10^{-6}$	+12,01%
2	100	4,20	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,43 \cdot 10^{-6}$	$7,11 \cdot 10^{-6}$	+ 9,4 %
3	100	4,50	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-6}$	$7,02 \cdot 10^{-6}$	+12,28%
4	110	5,10	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-6}$	$6,51 \cdot 10^{-6}$	+13,84%
5	110	5,20	$4 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-6}$	$5,32 \cdot 10^{-6}$	+13,93%

în timpul formării, desprinderii și plutirii picăturii. Se estimează că în timpul desprinderii și plutirii cantitatea de substanță transferată este mică în comparație cu cantitatea de substanță transferată în timpul formării, astfel că rezultatele nu sînt modificate substanțial. Experiențele se filmează.

Datele experimentale prezentate în tabelul 1 indică o concordanță satisfăcătoare cu cele ale modelului matematic.

Proprietățile fizice ale amestecului toluen cu 10% acid acetic în apă sînt prezentate în tabelul 2.

Cu excepția coeficientului de difuziune la diluție infinită care a fost luat din tabele, celelalte proprietăți fizice s-au măsurat în laborator pe substanțele cu care s-a operat.

Tabelul 2

Nr. crt.	Proprietatea	Faza dispersă	Faza continuă
1	Vîscozitate, cP	0,65	1
2	Coeficient de difuziune, m^2/s	$2,26 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$
3	Tensiune superficială, dyne/cm	24,8	72
4	Densitate, kg/m^3	874,92	998

Analiza rezultatelor din tabelul 1 indică abateri relativ mici, între 9,4 și 13,93%, dintre datele obținute cu modelul matematic și datele experimentale. Pentru reducerea erorilor de măsurare în calculul lui k_{exp} s-a utilizat timpul total de contact, și nu timpul de formare. Timpul total de contact între cele două faze s-a măsurat pe filmul experienței respective.

La desprindere, picătura este însoțită de o picătură reziduală, al cărei volum reprezintă maximum 4% din volumul ei. Pentru reducerea erorilor s-a ținut cont și de aria laterală a acestei picături. Volumul picăturii sferice s-a estimat pe baza măsurătorilor făcute pe filmul mai multor seturi de experiențe.

Deși informațiile din literatură pe baza experiențelor de laborator susțin că la valori ale criteriului Reynolds mai mici decît 8 picăturile se pot aproxima cu sfere rigide și că viteza de circulație din picătură nu influențează cantitatea de substanță transferată, modelul propus în această lucrare evidențiază și influența condițiilor hidrodinamice asupra cantității de substanță transferată.

Astfel, la valori ale criteriului Reynolds mai mici ca unu, o dublare a timpului de formare, așa cum s-a arătat în figura 1, reduce cu 60% cantitatea de substanță transferată.

Rezultatele prezentate în literatură contravin formal modelului propus, și anume experimental se testează o gamă largă de variație a criteriului Reynolds între 0,1 și 500, gamă în care coeficienții de transfer de masă variază cu aproape două ordine de mărime de la 10^{-6} la 10^{-4}. Analiza ansamblului rezultatelor pe același grafic indică ca nesemnificativă variația rezultatelor la valori mici ale criteriului Reynolds în comparație cu variațiile din domeniul valorilor Reynolds cuprinse între 30 și 100.

Concluzii

1. S-a propus un model matematic pentru transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă, considerîndu-se rezistența la transferul de masă în interiorul picăturii.

2. Rezultatele modelului indică dependența cantității de substanță transferată de hidrodinamica și proprietățile fizice ale sistemului cu care se operează.

3. S-a construit o instalație experimentală de laborator care a corespuns scopului propus.

4. Datele experimentale și rezultatele modelului teoretic sînt în bună concordanță, confirmînd ipotezele de lucru adoptate pentru soluționarea modelului.

5. Lucrarea prezintă ca noutate modelul fizic, precum și integrarea formei complete a ecuației generale de transfer de masă pentru etapa de formare a picăturii.

Lista de notaţii

c — concentraţie
c_0 — concentraţia iniţială din picătură
C — constantă în relaţia (3)
D — coeficient de difuziune, m^2/s
k — coeficient momentan de transfer de masă, m/s
k_{exp} — coeficient mediu de transfer de masă măsurat experimental, m/s
k — coeficient mediu de transfer de masă calculat, m/s
r — coordonata radială, m
R — raza picăturii, m
r_N — raza duzei, m
S — suprafaţa, m^2
v — viteza, m/s
v_0 — viteza fazei continue, m/s
V — volum, m^3
τ — timp, s
τ_f — timpul de formare al picăturii, s

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 4, 1986, p. 313
2. FLOAREA, O. şi MIHAI M. Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 6, 1987 p. 500.
3. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 9, 1986, p. 784.
4. FLOAREA, O. şi MIHAI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 11, 1986, p. 1 089.
5. MIHAI, M. Teza de doctorat, Institutul Politehnic — Bucureşti, 1984

Intrat în redacţie: 7.X.1986

recenzii

L. KEKEDY: **„Sensori electrochimici metalici şi ion-selectivi"**, Ed. Academiei R.S.R., 1987, 230 pag.

Lucrarea prezintă problemele de bază legate de cunoaşterea unui grup restrîns de sensori electrochimici (electrozi) şi se înscrie ca o realizare deosebită în domeniul chimiei analitice, în general, şi al electrochimiei analitice, în special.

Este cunoscut faptul că traductorii electrochimici sau sensorii analitici transformă răspunsul sistemului în semnal analitic, în mărimi cu caracteristici fizice bine definite, purtători ai unor informaţii privind concentraţia unor componenţi din probă.

Chimia analitică modernă utilizează şi studiază în mod deosebit astfel de sensori, cunoscut fiind faptul că de buna lor funcţionare depinde autenticitatea informaţiilor pe care le transmit despre sistemul analitic.

Cartea este structurată în opt capitole, fiecare din acestea conţinînd o bibliografie bogată şi recentă.

Capitolul I, „Generalităţi despre sensori analitici", prezintă principalele caracteristici ale metodelor analitice implicînd sensorii electrochimici. Sînt prezentate, de asemenea, caracteristicile sensorilor electrochimici: funcţia electrodică, selectivitatea, sensibilitatea, timpul de răspuns etc.

Capitolul al II-lea, „Materiale electrodice", tratează aspecte legate de comportamentul fizic şi chimic al materialelor electrodice, precum şi alte detalii referitoare la principalele materiale electrodice: platina, aurul, mercurul, cărbunele, bioxid de staniu. Sînt prezentate -după caz- voltamogramele ciclice obţinute în diverse condiţii, cronopotenţiogramele anodică-catodică şi o serie de aspecte referitoare la pretratamentele materialelor electrodice.

Capitolul al III-lea, „Sensori amperometrici, tehnici de lucru" descrie în detali toate tipurile de sensori utilizaţi în amperometrie, precum şi procesele electrochimice care îi guvernează. Sînt menţionaţi astfel: electrodul plan (placă de platină sau de aur), caz în care regimul de transfer de materie este guvernat de o difuzie liniară semiinfinită; electrodul cilindric (confecţionat din platină, aur, grafit etc.) — difuzia substanţei electroactive spre electrod are loc spre axul cilindrului, de-a lungul razelor, numindu-se difuzie cilindrică; electrodul sferic cu rază variabilă (electrodul picător de mercur) — difuzia este sferică simetrică, dar datorită creşterii şi căderii periodice a picăturii de mercur suprafaţa stratului de difuzie creşte în continuu în viaţa unei picături.

Difuzia are loc mai departe într-un mediu care se mişcă în direcţie opusă direcţiei difuziei, spre straturi de lichid încă neepuziste prin electroliză. Sînt prezentate aspectele teoretice în cazul volumetriei cu baleiaj liniar de potenţial sau a celei cu salt de potenţial în trepte, precum şi în cazul sensorilor amperometrici în regim de funcţionare nereversibilă.

Capitolulul al IV-lea, este dedicat electrozilor metalici utilizaţi ca sensori potenţiometrici. Sînt prezentate aspectele teoretice şi practice ale cronopotenţiometriei amperostatice şi în curent programat.

În capitolul al V-lea, sînt prezentaţi în detaliu sensorii metalici în cîmp de difuzie limitat (electrochimice în strat subţire — dacă electroliza are loc într-un strat foarte îngust de soluţie (2 — 50 μm), mult mai subţire decît grosimea stratului de difuzie). Este prezentat regimul de lucru în cazul voltametriei potenţiostatice şi voltametriei cu baleaj linear de potenţial. Aspectele teoretice şi practice ale coulometriei în strat subţire de lichid precum şi ale cronopotenţiometriei sînt tratate ştiinţific.

Capitolul al VI-lea tratează la un înalt grad ştiinţific aspectele teoretice privind determinarea semiintegralei funcţiei de curent şi se încheie cu cîteva aplicaţii practice.

Metodele polarografice noi (polarografia rapidă, tast-polarografia, polarografia în curent alternativ, vectoropolarografia, polarografia cu tensiune pătrată, polarografia cu armonice superioare, polarografia prin impulsuri şi polarografia la frecvenţă înaltă) sînt prezentate sistematic în capitolul al VII-lea.

Ultimul capitol prezintă succint aspectele teoretice şi practice ale sensorilor ion-selectivi cu membrană. În prima parte, se face o clasificare a acestora, apoi sînt discutate cîteva tipuri de sensori (pentru tenside, acetilcolină, chiral-selectiv, tranzitorii cu efect de cîmp ion-selectivi şi cei cu fir acoperit). Metodele de determinare experimentală a pM şi respectiv pX precum şi cele privind etalonarea senzorilor ion-selectiv completează acest capitol.

Cartea se încheie cu o bibliografie generală ce cuprinde principalele cărţi şi tratate editate în ultimii ani în acest domeniu.

Cartea se adresează unui cerc larg de cititori: studenţi, doctoranzi, cercetători, analişti din diferite laboratoare, ingineri care utilizează sensorii electrochimici, fiind o realizare remarcabilă.

V. V. COŞOFREŢ

GHEORGHIȚA JINESCU
NICOLAE DINU

Simularea filtrului cu bandă

C.Z.: 66,067,31

În lucrare se prezintă un model matematic care descrie posibilitățile de operare a filtrării suspensiilor solid — lichid pe filtrul continuu cu bandă orizontală. În acest model se iau în considerare procesele care au loc în etapele de filtrare, spălare în trepte și desecare. Pe baza modelului matematic, s-a simulat funcționarea filtrului cu bandă, studiindu-se influența parametrilor de operare (grosime precipitat, viteza bandă) asupra productivității filtrului, a eficienței spălării și a umidității finale a precipitatului. Rezultatele obținute în urma simulării pot fi folosite în practica industrială pentru operarea eficientă a filtrelor cu bandă.

The paper presents a mathematical model describing the possibilities of filtering the solid-liquid suspensions on a continuous, horizontal band filter. The processes taking place in the filtering, step washing and draining stages are taken into account. Starting from the mathematical model, the functioning of the band filter was simulated studying the influence of the operating parameters (precipitate thickness, band rate) on the performance of the filter, on the washing efficiency and final humidity of the precipitate. The obtained results following the simulation may be used on a commercial scale for an efficient operation of the band filters.

В работе изложена математическая модель, описывающая возможности оперирования фильтрации суспензий твердое тело-жидкость на непрерывном фильтре с горизонтальной лентой. Модель учитывает процессы, протекающие в этапах фильтрации, ступенчатой промывки и выжимания. На основе математической модели симулировалась работа ленточного фильтра изучая влияние параметров оперирования (толщина осадка, скорость ленты) на производительность фильтра, эффективность промывки и конечного влагосодержания осадка. Полученные при симулировании результаты могут использоваться в промышленной практике для эффективного оперирования ленточных фильтров.

Filtrele cu bandă au cunoscut o puternică dezvoltare în ultimii 40 de ani. Prima generație de filtre cu bandă nu s-a putut impune în competiția cu celelalte tipuri de filtre, din cauza vieții relativ scurte a benzii de cauciuc. Îmbunătățirile ulterioare (utilizarea fibrelor poliesterice ca inserție a benzii de cauciuc, folosirea oțelului inoxidabil pentru construcția părților metalice etc.) au condus la utilizarea filtrelor cu bandă în diverse domenii ale industriei chimice: separarea ghipsului în instalațiile de obținere a acidului fosforic, în fabricațiile acidului citric și carboximetilcelulozei, în industria pigmenților.

Ca avantaje specifice filtrelor cu bandă se menționează:

— alimentarea prin gravitație, care elimină problemele ce pot apărea în cazul separării suspensiilor ce conțin particule cu densitate mare;

— realizarea unei spălări avansate a precipitatului;

— elasticitate în operare: lungimile zonelor filtrului (filtrare, spălare, desecare, uscare) sînt independente una de alta;

— posibilitatea observării directe a precipitatului în timpul funcționării filtrului și a intervenției în cazul apariției crăpăturilor în stratul de precipitat;

— efectuarea spălării în trepte în contracurent, ceea ce duce la utilizarea unor debite reduse de lichid de spălare.

Utilizarea filtrului cu bandă se recomandă în următoarele cazuri:

— separarea suspensiilor cu diferență mare de densitate între fazele lichidă și solidă;

— necesitatea unei spălări eficiente a precipitatului folosind cantități mici de lichid de spălare;

— colectarea separată a filtratului și a lichidului de spălare.

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU și ing. NICOLAE DINU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În operarea filtrului cu bandă, factorii care determină productivitatea acestuia sînt: grosimea stratului de precipitat, viteza de înaintare a benzii şi mărimea forţei motrice (diferenţa de presiune).

Grosimea stratului de precipitat nu este limitată superior, dar trebuie reţinut faptul că suprafaţa de filtrare necesară prelucrării aceluiaşi debit de suspensie creşte atunci cînd se operează la grosimi mai mari. Din această cauză se recomandă să se lucreze la grosimi cît mai reduse. Grosimea minimă a stratului de precipitat care asigură desprinderea eficientă a acestuia este de 5 mm [1].

Viteza maximă de înaintare a benzii este de circa 10 m/min, iar cea minimă de 1 m/min [2].

Diferenţa de presiune maximă pentru operarea filtrului cu bandă este de 350—400 mm Hg, fiind impusă de soluţia de etanşare utilizată.

Modelul matematic al filtrului cu bandă

S-a elaborat un model matematic considerînd un filtru cu bandă în care se operează fazele: filtrare, spălare în trepte în contracurent şi desecare. Cele trei zone sînt tratate separat.

1. *Zona de filtrare*

Durata de filtrare, t_f, considerînd diferenţa de presiune, Δp, constantă, este:

$$t_f = \frac{r_g \cdot c_s \cdot \eta_f}{2 \cdot \Delta p} \cdot \frac{V_f^2}{A^2} + \frac{R_0 \cdot \eta_f}{\Delta p} \cdot \frac{V_f}{A} \tag{1}$$

Se consideră un filtru a cărui bandă de lăţime l avansează cu viteza v. Suprafaţa de filtrare care trece în unitatea de timp pe sub rigola de alimentare cu suspensie este $A = l \cdot v$, iar durata de filtrare pentru fiecare element de suprafaţă de lăţime l şi lungime dL este $t_f = L_f/v$, unde L_f este lungimea zonei de filtrare.

Se obţine astfel:

$$L_f = \frac{r_g \cdot c_s \cdot \eta_f}{2 \cdot \Delta p \cdot l^2 \cdot v} \cdot G_{vf}^2 + \frac{R_0 \cdot \eta_f}{\Delta p} G_{vf} \tag{2}$$

în care G_{vf} este debitul volumetric de filtrat, care se determină din ecuaţiile de bilanţ de materiale ale filtrului.

Capacitatea de producţie a filtrului, W, exprimată în kg de substanţă uscată obţinută în unitatea de timp, este:

$$W = \delta \cdot v \cdot l \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \tag{3}$$

Ecuaţia de bilanţ parţial al fazei lichide este:

Debit volumetric de lichid din suspensie = debit volumetric de filtrat + debit volumetric de lichid aflat în precipitat

$$G_{v,\,l,\,a} = G_{vf} + G_{v,\,l,\,p} \tag{4}$$

Debitul volumetric de lichid aflat în precipitat se poate exprima pe considerente geometrice prin relaţia:

$$G_{v,\,l,\,p} = \delta \cdot v \cdot l \cdot \varepsilon \tag{5}$$

sau, folosind ecuaţia (3):

$$G_{v,\,l,\,p} = \frac{W \cdot \varepsilon}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \tag{6}$$

Relaţia dintre debitele de fază lichidă şi solidă din suspensie este:

$$W = c_s \cdot G_{v,\,l,\,a} \tag{7}$$

Introducînd expresiile (6) şi (7) în relaţia (4) rezultă:

$$G_{v,f} = W\left(\frac{1}{c_s} - \frac{\varepsilon}{\rho_s(1 - \varepsilon)}\right) \tag{8}$$

2. *Zona de spălare*

În studiile teoretice şi experimentale referitoare la spălarea precipitatelor de filtrare saturate [4—11], se propun mai multe modele matematice, dintre care se detaşează modelul dispersiei axiale [5, 6, 9, 11, 13]:

$$\frac{c - c_{as}}{c_0 - c_{as}} = \frac{1}{2}\left\{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1 - R}{2\sqrt{R}} \cdot \varphi\right) - \exp \varphi^2 \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1 + R}{2\sqrt{R}} \cdot \varphi\right)\right]\right\} \tag{9}$$

exprimînd relaţia dintre concentraţia solubilului, c, în efluentul de spălare şi raportul de spălare R:

$$R = \frac{Q \cdot t}{\varepsilon \cdot A \cdot \delta} \tag{10}$$

Modelul prezintă avantajul, comparativ cu celelalte modele, că parametrul modelului, φ [din relaţia (9)], se poate determina prin calcul:

$$\varphi = \sqrt{\frac{w_{sp} \cdot \delta}{D_L}} \tag{11}$$

Viteza, w_{sp}, a lichidului de spălare prin stratul de precipitat se calculează utilizînd relaţia Darcy:

$$w_{sp} = \frac{\Delta p}{\eta_{sp}\,[r_g \cdot \rho_s (1 - \varepsilon) \cdot \delta + R_0] \cdot \varepsilon} \tag{12}$$

Coeficientul de dispersie axială D_L se poate calcula din ecuaţii criteriale; Ebach şi White [12] propun relaţia:

$$D_L = \frac{\eta_{sp}}{\rho_{sp}} \cdot 1{,}92 \cdot \mathrm{Re}^{1{,}06} \tag{13}$$

în care:

$$\mathrm{Re} = \frac{w \cdot d_p \cdot \rho_{sp}}{\eta_{sp}} \tag{14}$$

Diametrul mediu al particulelor solide din ecuaţia (14) se poate obţine cu ajutorul legii lui Kazeny [13], dacă se cunoaşte rezistenţa specifică gravimetrică, r_g, a precipitatului:

$$d_p = 13{,}4 \sqrt{\frac{1 - \varepsilon}{r_g \cdot \rho_s \cdot \varepsilon^3}} \tag{15}$$

Pentru aplicarea modelului dispersiei în cazul operării pe filtre industriale este necesară introducerea unui factor de corecţie [13]. Cel mai convenabil este să se corecteze parametrul φ al modelului [11]:

$$\varphi_c = \frac{\varphi}{\sqrt{1{,}88 + 0{,}099 \cdot \varphi^2}} \quad (16)$$

Ecuația (9) se aplică la operarea discontinuă, dar poate fi adaptată și la cazul operării pe un filtru cu bandă, după cum se prezintă în figura 1. Precipitatul

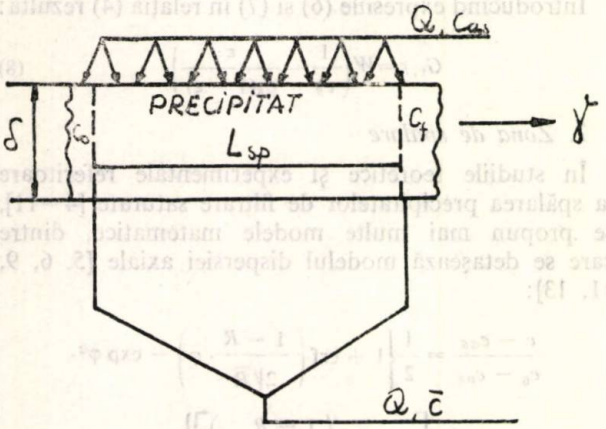


Fig. 1. Spălarea precipitatelor pe un filtru cu funcționare continuă.

de grosime δ se deplasează prin zona de spălare de lungime L_{sp} cu viteza v. Deci, timpul de spălare, t_{sp}, va fi L_{sp}/v. Cantitatea de solubil aflat în efluentul de spălare colectat pentru o durată t_{sp} va fi $Q \cdot t_{sp} \cdot \bar{c}$ și este egală cu cantitatea de solubil aflată în efluentul de spălare, dacă s-ar opera discontinuu o durată t_{sp} aceeași cantitate de precipitat, adică:

$$Q \cdot t_{sp} \cdot \bar{c} = \int_0^{t_{sp}} Q \cdot c \cdot dt \quad (17)$$

sau, după simplificare:

$$\bar{c} \cdot t_{sp} = \int_0^{t_{sp}} c \cdot dt \quad (18)$$

În termeni de concentrație adimensională și raport de spălare, ecuația (18) devine:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{R_t} \int_0^{R_t} \frac{c}{c_0} dR \quad (19)$$

în care R_t este raportul de spălare realizat în timpul t_{sp}.

O mărime importantă în analiza spălării pe un filtru cu funcționare continuă este fracția de recuperare a solubilului, F, definită prin relația:

$$F = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_{as}} \quad (20)$$

Se poate obține o relație între fracția de recuperare a solubilului, F, și raportul de spălare, R_t, efectuînd bilanțul de materiale al solubilului pentru zona de spălare în timpul t_{sp}:

$$A \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot c_0 + Q \cdot t_{sp} \cdot c_{as} = A \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot c_t + Q \cdot t_{sp} \cdot \bar{c} \quad (21)$$

de unde se obține:

$$c_t = c_0 - \frac{Q \cdot t_{sp}}{A \cdot \delta \cdot \varepsilon} (\bar{c} - c_{as}) \quad (22)$$

$$c_0 - c_t = R_t (\bar{c} - \bar{c}_{as}) \quad (23)$$

Introducînd ecuația (23) în ecuația (20) rezultă:

$$F = R_t \cdot \frac{\bar{c} - c_{as}}{c_0 - c_{as}} = R_t \cdot X \quad (24)$$

Ecuațiile (17)—(24) se aplică unui filtru cu bandă care operează cu o singură treaptă de spălare.

În cazul filtrelor cu bandă cu mai multe trepte de spălare în contracurent, există o interdependență între procesele care se desfășoară în fiecare treaptă. Această interdependență se prezintă în analiza următoare. Pentru ilustrare, s-a ales cazul unui filtru cu bandă cu trei trepte de spălare prezentat în figura 2.

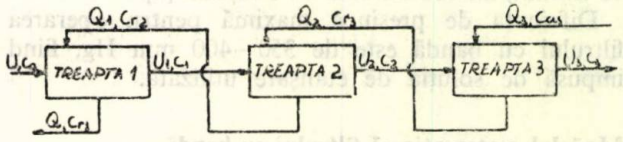


Fig. 2. Schema spălării în trepte în contracurent.

Definind X_i, concentrația medie adimensională a solubilului din efluentul de spălare al zonei i și F_i, fracția de recuperare a solubilului realizată în zona i, se pot scrie relațiile:

$$X_1 = \frac{c_{r1} - c_{r2}}{c_0 - c_{r2}} \quad (25); \qquad X_2 = \frac{c_{r2} - c_{r3}}{c_1 - c_{r3}} \quad (26)$$

$$X_3 = \frac{c_{r3} - c_{as}}{c_2 - c_{as}} \quad (27); \qquad F_1 = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_{r2}} \quad (28)$$

$$F_2 = \frac{c_1 - c_2}{c_1 - c_{r3}} \quad (29); \qquad F_3 = \frac{c_2 - c_3}{c_2 - c_{as}} \quad (30)$$

în care X_i și F_i sînt cunoscute. De asemenea, se cunoaște c_{as} care trebuie să fie mai mică decît c_3 care se impune din considerente de puritate a materialului uscat. De regulă, puritatea se exprimă în procente masice sau în kg de substanță pură aflată într-un kg de produs solid uscat. Deci, concentrația de impurități permisă va fi:

$$q = 1 - p \quad (31)$$

Concentrația de impurități, c_3, exprimată în kg de impurități/m³ lichid de spălare este:

$$c_3 = \frac{q}{V_1} \quad (32)$$

în care V_1 volumul de lichid care însoțește 1 kg de precipitat uscat, este dat de relația:

$$V_1 = \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (33)$$

Dacă cele trei trepte ale zonei de spălare sînt operate în condiții identice (acesta fiind cazul cel mai des întîlnit în practica industrială) atunci:

$$X_1 = X_2 = X_3 = X \quad (34)$$

$$F_1 = F_2 = F_3 = F \quad (35)$$

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q \quad (36)$$

$$U_1 = U_2 = U_3 = U \quad (37)$$

Se rezolvă sistemul format din ecuațiile (25)—(30) și se obține:

$$c_2 = \frac{c_3 - F \cdot c_{as}}{1 - F} \tag{38}$$

$$c_{r3} = X \cdot c_2 + (1 - X) \cdot c_{as} \tag{39}$$

$$c_1 = \frac{c_2 - F \cdot c_{r3}}{1 - F} \tag{40}$$

$$c_{r2} = X \cdot c_1 + (1 - X) \cdot c_{r3} \tag{41}$$

$$c_0 = \frac{c_1 - F \cdot c_{r2}}{1 - F} \tag{42}$$

$$c_{r1} = X \cdot c_0 + (1 - X) \cdot c_{r2} \tag{43}$$

Secvența de calcul pentru zona de spălare a unui filtru cu bandă este următoarea: se propune numărul de trepte de spălare, N și valoarea raportului de spălare, R_t, după care se calculează fracția de recuperare a solubilului F, și concentrația medie adimensională a solubilului în efluentul de spălare, X. Se obține apoi din ecuația (42) concentrația inițială maximă, c_{0c}, a solubilului din filtrat, care mai poate fi micșorată pînă la concentrația impusă prin condiții de puritate, în condițiile de operare alese. Există două situații:

— dacă $c_{0c} > c_0$, se va micșora numărul de trepte de spălare sau raportul de spălare ales inițial;

— dacă $c_{0c} < c_0$, se va mări numărul de trepte de spălare sau raportul de spălare.

În ipoteza că raportul de spălare se menține constant, se va ajunge în situația că pentru un număr de trepte de spălare N, se va obține $c_{0c} < c_0$, iar pentru un număr $N + 1$, se va obține $c_{0c} > c_0$. În această situație, evident, se vor păstra $N + 1$ trepte de spălare. În ipoteza că numărul de trepte de spălare se menține constant (modalitate de operare mai ușor de realizat practic) raportul de spălare se modifică pînă cînd se va ajunge la situația $c_{0c} > c_0$. În această lucrare numărul de trepte de spălare a fost menținut constant (N = 3) și s-a variat raportul R de spălare; s-a pornit cu un raport de spălare relativ mic ($R = 1{,}05-1{,}1$). iar valoarea acestuia a fost mărită pînă cînd a fost îndeplinită condiția

$$c_{0c} > c_0 .$$

Mărimea fizică de cel mai mare interes practic legată de zona de spălare a filtrului cu bandă este lungimea de spălare pentru o treaptă, $L_{sp,i}$. Debitul de lichid de spălare pentru o treaptă va fi:

$$Q = W_{sp} \cdot L_{sp,i} \cdot l \cdot \varepsilon \tag{44}$$

Pentru spălarea precipitatului pe un filtru cu funcționare continuă raportul de spălare devine:

$$R_t = \frac{Q}{U} \tag{45}$$

Din relațiile (44) și (45) se obține lungimea necesară pentru o treaptă de spălare:

$$L_{sp,i} = \frac{R_t \cdot U}{w_{sp} \cdot l \cdot \varepsilon} \tag{46}$$

Debitul volumetric de lichid aflat în precipitat se obține din bilanțul de materiale cu relația:

$$U = \frac{W}{\rho_s} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \tag{47}$$

Lungimea de spălare necesară pentru întreaga zona de spălare va fi:

$$L_{sp} = N \cdot L_{sp,i} \tag{48}$$

în care N este numărul de trepte de spălare.

3. *Zona de desecare*

Realizarea desecării unui precipitat de filtrare cu ajutorul diferenței de presiune este condiționată de aplicarea unei diferențe de presiune minime pentru ca aerul să poată trece prin stratul de precipitat, numită presiune de prag [14]:

$$p_b = \frac{4{,}6\,(1 - \varepsilon)\,\sigma}{\varepsilon \cdot d_p} \tag{49}$$

Dacă timpul de desecare este suficient de lung, se poate atinge nivelul de saturație reziduală, nivel de la care umiditatea precipitatului nu mai poate fi micșorată decît prin uscare. La atingerea nivelului de saturație reziduală, curgerea filtratului încetează, realizîndu-se un echilibru între forța motrice (diferența de presiune) și forța de capilaritate. Raportul dintre cele două forțe reprezintă un criteriu de similitudine, denumit număr de capilaritate, N_{cap} [14]:

$$N_{cap} = \frac{K \cdot \Delta p}{\delta \cdot \sigma} \tag{50}$$

în care K, permeabilitatea precipitatului este exprimată de relația:

$$K = \frac{1}{r_g \cdot \rho_s (1 - \varepsilon)} \tag{51}$$

Pentru precipitatele desecate cu ajutorul vidului, saturația reziduală se obține din relația [15]:

$$S_r = \frac{1}{k} \cdot N_{cap}^{-0{,}264} \tag{52}$$

în care:

$k = 86{,}3$ pentru straturi cu $\delta > 5$ cm;

$k = 40$ pentru straturi cu < 5 cm.

De regulă, pentru faza de desecare se impune umiditatea u, a precipitatului la ieșirea din filtru. Relația dintre umiditate și saturație este:

$$S = \frac{u\,(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s}{\varepsilon \cdot \rho_{sp}} \tag{53}$$

Cunoscînd saturația reziduală și saturația finală impusă a precipitatului, S_f, se poate calcula saturația efectivă finală S_{ef} [16]:

$$S_{ef} = \frac{S_f - S_r}{1 + S_f \cdot S_r - 2\,S_r} \tag{54}$$

Timpul de desecare necesar pentru atingerea saturației efective finale este [2]:

$$t_d = t_0 \int_1^{S_{ef}} \left(\frac{1 - S_r}{1 - S_e \cdot S_r} \right)^2 \cdot \frac{1}{S_e^{y}} \cdot dS_e \tag{55}$$

în care coeficientul t_0 are dimensiunile unui timp şi se calculează cu relaţia:

$$t_0 = \frac{\delta^2 \cdot \varepsilon \cdot \eta_{sp}}{K \cdot \Delta p} \qquad (56)$$

Valoarea exponentului y din ecuaţia (56) depinde de diametrul particulelor din care este alcătuit stratul de precipitat. Din graficul prezentat în literatură [16] s-a obţinut, printr-o analiză de regresie, relaţia:

$$y = 1{,}39 \cdot d_p^{-0{,}0783} \qquad (57)$$

Rezultate, discuţii

A fost conceput un program de calcul cu ajutorul căruia s-a calculat producţia unui filtru cu bandă, exprimată în kg produs uscat în unitatea de timp, pentru diverse valori ale grosimii stratului de precipitat şi ale vitezei de înaintare a benzii. Organigrama programului de calcul este prezentată în figura 3. Dimensiunile filtrului considerat au fost: lungimea $L = 10$ m şi lăţimea $l = 1$ m. Grosimea stratului de precipitat, δ, a fost variată între 2,5 şi 20 mm cu un increment de 2,5 mm, iar viteza de înaintare a benzii, v, a fost variată între 1 şi 10 m/min cu un increment de 1 m/min. Programul calculează lungimile necesare pentru cele trei zone:

— pentru zona de filtrare, lungimea necesară obţinerii unui strat de precipitat de grosime impusă;

— pentru zona de spălare, lungimea necesară obţinerii unui produs uscat de puritate $p = 0{,}999$, prin spălare în trei trepte în contracurent:

— pentru zona de desecare, lungimea necesară obţinerii unui precipitat cu umiditatea $u = 0{,}21$.

O serie de proprietăţi fizice, ca: rezistenţa specifică gravimetrică, r_g şi porozitatea ε ale precipitatului, densităţile solidului, ρ_s, filtratului ρ_f, şi lichidului de spălare, ρ_{sp}, concentraţia solubilului în filtrat, c_0, s-au considerat cunoscute.

Rezultatele obţinute cu ajutorul programului de calcul sînt prezentate sintetic în figura 4, în care producţia filtrului apare sub forma unei suprafeţe de răspuns în funcţie de cei doi factori consideraţi: grosimea stratului de precipitat, δ, şi viteza benzii, v. Curbele din figură reprezintă curbele de nivel constant ale suprafeţei de răspuns. Din figură se evidenţiază regiunea de operare optimă; pentru cazul considerat este dată de valorile cuprinse în intervalul 5—7,5 mm pentru grosimea stratului de precipitat şi 8—10 m/min pentru viteza benzii.

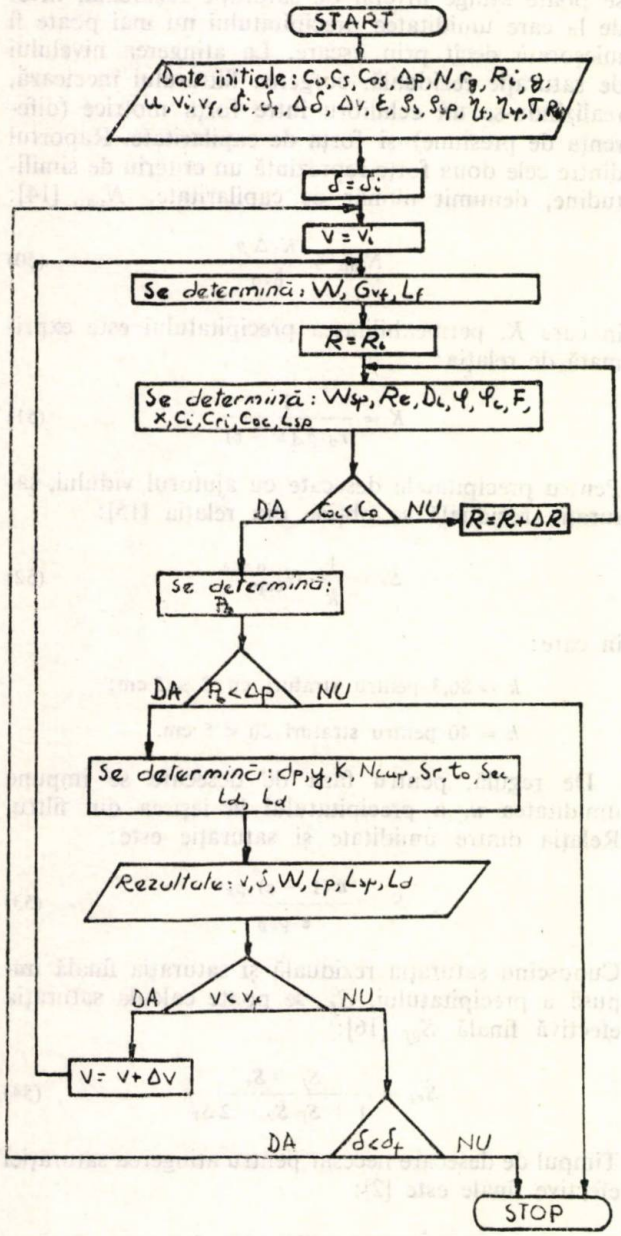


Fig. 3. Schema logică de calcul a simulării funcţionării filtrului cu bandă.

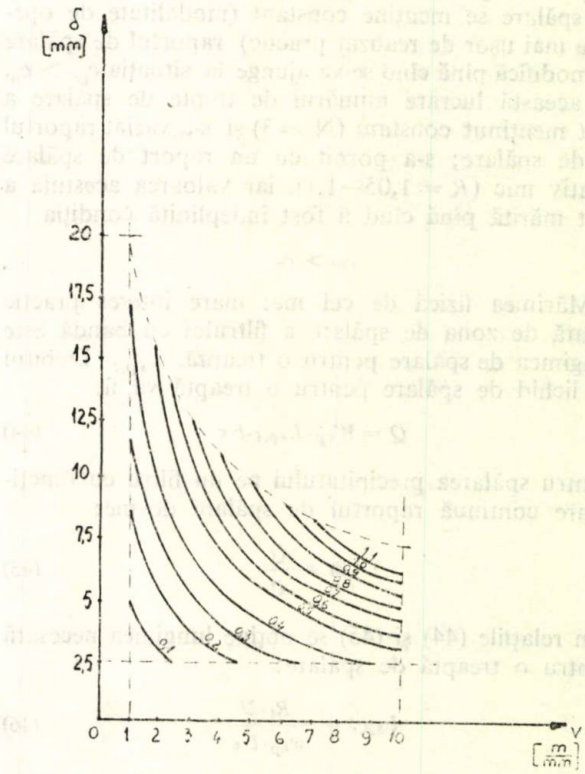


Fig. 4. Influenţa parametrilor de operare asupra producţiei filtrului.

Restricțiile prezentate în figură au următoarele semnificații fizice:

— sub o grosime a stratului de precipitat de 2,5 mm, se poate considera că grosimea este prea mică și pot apărea greutăți la desprinderea precipitatului de pe pînza de filtrare;

— restricțiile verticale reprezintă limitele de viteză între care poate opera un filtru cu bandă;

— curba de restricție superioară reprezintă limita pînă la care sînt respectate condițiile de puritate și umiditate impuse.

Trebuie reținut faptul că pentru grosimi ale stratului de precipitat de 15 mm și mai mari, umiditatea precipitatului calculată din saturația reziduală (deci limita pînă la care se poate micșora umiditatea prin suflare cu aer) a fost mai mare decît umiditatea de 21% impusă prin program. Pentru această situație s-a prevăzut o instrucțiune care mărea cu 1% umiditatea finală față de umiditatea reziduală.

Concluzii

1. A fost conceput un model matematic al filtrului cu bandă, care consideră etapele de filtrare, spălare în trepte în contracurent, desecare.

2. Cu ajutorul programului de calcul întocmit pe baza modelului matematic se obține zona de operare optimă pentru un filtru cu dimensiuni cunoscute și o suspensie cu caracteristici fizico-chimice date.

3. Cu modificări minore, programul poate fi adaptat pentru calculul dimensiunilor unui filtru care să prelucreze un debit de suspensie dat.

Notații

A — aria zonei de filtrare, m^2
c — concentrația solubilului în efluentul de spălare, kg/m^3
$\bar{c}$ — concentrația medie a solubilului în efluentul de spălare, kg/m^3
c_l — concentrația solubilului din lichidul aflat în precipitatul care părăsește treapta de spălare i, kg/m^3
c_s — concentrația solidului în suspensie, kg/m^3 lichid
c_{ri} — concentrația solubilului din efluentul treptei de spălare i, kg/m^3
d_p — diametrul particulei, m
D_L — coeficientul de dispersie axială, m^2/s
F_i — fracția de recuperare a solubilului în treapta i
G_v — debit volumetric, m^3/s
K — permeabilitatea precipitatului, m^2
l — lățimea benzii filtrului, m
L — lungime, m
N — numărul de trepte de spălare
N_{cap} — număr de capilaritate
p — puritatea precipitatului uscat, kg/kg
p_b — presiunea de prag, Pa
Δp — diferența de presiune, Pa
q — concentrație impurități în precipitatul uscat, kg/kg
Q — debitul lichidului de spălare, m^3/s
r_g — rezistența specifică gravimetrică a precipitatului, m/kg
R — raportul de spălare, curent
R_0 — rezistența materialului filtrant, m^{-1}
R_t — raportul de spălare final
S — saturația
S_f — saturația finală
S_e — saturația efectivă
S_{ef} — saturația efectivă finală
S_r — saturația reziduală
t — timpul, s
t_0 — constantă dimensională definită de ec. (53), s
u — umiditatea precipitatului, kg/kg
U — debitul volumetric de lichid aflat în precipitat, m^3/s
v — viteza benzii, m/s
V_f — volumul de filtrat, m^3
V_1 — volumul de lichid aflat într-un kg de solid, m^3
W — producția filtrului, kg/s
X_i — concentrația medie adimensională a solubilului din efluentul de spălare al zonei i
y — exponent în ec. (56)

Litere grecești

δ — grosimea precipitatului, m
ε — porozitatea precipitatului
η — viscozitatea, Pa. s
ρ — densitatea, kg/m^3
σ — tensiunea superficială N/m
φ — parametrul modelului dispersiei
φ_c — parametrul corectat al modelului dispersiei

Indici

a — suspensie
as — apă de spălare
d — fază de desecare
f — filtrat, filtrare
l — lichid, fază lichidă
0 — inițial
p — precipitat
s — solid
sp — fază de spălare

Bibliografie

1. PURCHAS, D. B., „Solid Liquid Separation. Equipment Scale-Up", Uplands Press Ltd, Craydon, Anglia, 1977.
2. * * *, „La filtration industrielle des liquides", III, Imprimerie Derou aux, Liege, Belgia, 1974.
3. PRINSSEN, A. A. J. A., Filtration and Separation, **16**, nr. 2, 1979, p. 176.
4. WAKEMAN, R. J., Chem. Engineer, **51**, nr. 280, 1973, p. 596.
5. SHERMAN, W. R., A. I. Ch. E. J., **10**, nr. 6, 1964, p. 855.
6. GREN, U., Filtration and Separation, **9**, nr. 3, 1972, p. 265.
7. HILL, P. M., și GREENER, W. A., Filtration and Separation, **9**, nr. 1, 1972, p. 71.
8. RHODES, F. H., Ind. Eng. Chem., **26**, nr. 12, 1934, p. 1331.
9. MICHAELS, A. S., BAKER, W. E., BIXLER, H. J. și VIETH, W. R., Ind. Eng. Chem. Fundes., **6**, nr. 1, 1967, p. 33.
10. DAHLSTROM, D. A., Chem. Eng. Progr., **74**, nr. 3, 1978, p. 69.
11. JINESCU, G. și DINU, N., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 7, 1986, p. 604.
12. EBACH, E. A, și WHITE, R. R., A. I. Ch. E. J., **14**, nr. 6, 1968, p. 857.
13. WAKEMAN, R. J., Filtration and Separation, **17**, nr. 1, 1980, p. 67
14. WAKEMAN, R. J., Filtration and Separation, **16**, nr. 6, 1979, p. 655.
15. BROWNELL, L. E., și KATZ, D. L., Chem. Eng. Progr., **43**, nr. 12, 1947, p. 337.
16. BROWN, G. G., „Unit Operations", John Wiley, New York, 1950.

Intrat în redacție: 30.VII.1987

ALEXANDRU WOINAROSCHY

O nouă metodă pentru dimensionarea tehnologică optimă a condensatoarelor tubulare

C.Z.: 66.048.28

Lucrarea prezintă o nouă metodă de dimensionare tehnologică optimă a condensatoarelor tubulare, respectiv stabilirea parametrilor constructivi (numărul de ţevi, lungimea, diametrul interior şi exterior al acestora) corespunzători minimizării sumei cheltuielilor de amortizare a investiţiei şi de operare. Aplicarea metodei necesită un volum redus de calcul, care poate fi executat manual sau cu ajutorul unui calculator de birou, fără ca în acest scop să se fi introdus ipoteze simplificatoare drastice. Soluţia finală corespunde valorilor tipizate ale diametrelor ţevilor. Se expune, de asemenea, o metodă rapidă pentru predimensionarea optimă a schimbătoarelor tubulare pentru condensarea vaporilor substanţelor ale căror proprietăţi fizice implicate în calcul sînt cuprinse pe anumite domenii uzuale de valori.

The paper presents a new method of optimal dimensioning of the tubular condensers, that is to say the constructive parameters (number of tubes, length, inner and outer tube diameters) corresponding to the minimizing of the expenses for investments amortization and of the operating costs. This method implies a small computing effort which can be done manually or with minicomputers, without drastical simplifying assumptions. The final solution corresponds to standard values of inner and outer tube diameters. The paper also presents a fast method of the optimal pre-design of tubular exchangers for the condensation of substances with common values of the physical properties.

В работе представлен новый метод оптимального технологического расчета трубчатых конденсаторов, соответственно определения конструкционных параметров (число труб, длина, их внутренний и внешний диаметры), обеспечивающих наименьшие затраты на амортизацию капвложений и производство. Применение метода требует небольшого объема, работы которую можно проводить вручную или с помощью конторского калькулятора, без необходимости прибегать к упрощающим гипотезам. Окончательное решение соответствует значениям стандартизованных диаметров труб. В работе излагается также ускоренный метод оптимального предрасчета трубчатых теплообменников для конденсации паров веществ, физические свойства которых находятся в обычной области значений.

Un număr foarte mare de scheme tehnologice din industria chimică şi petrochimică implică condensarea vaporilor proveniţi din operaţii de încălzire, fierbere, evaporare (concentrarea soluţiilor), uscare, fracţionare. În mod obişnuit operaţia este efectuată în schimbătoare de căldură tubulare, apa de răcire circulînd prin ţevi, iar vaporii condensînd în spaţiul intertubular.

Dimensionarea tehnologică a condensatoarelor tubulare, respectiv determinarea ariei necesare a suprafeţei de transfer termic, precum şi distribuţia acesteia pe un anumit număr de ţevi, de anumite dimensiuni este deci o problemă frecvent întîlnită în ingineria chimică.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În această lucrare, se expune o nouă metodă de dimensionare tehnologică optimă a condensatoarelor tubulare, care întruneşte două calităţi în general greu de obţinut concomitent: simplitate şi exactitate. Se indică totodată şi o metodă rapidă de predimensionare optimă a schimbătoarelor tubulare pentru condensarea vaporilor de hidrocarburi şi de alte substanţe organice uzuale.

Formularea problemei

Criteriul de optimizare ales este cel al minimizării sumei cheltuielilor variabile, respectiv cheltuielile de amortizare a investiţiei corespunzătoare condensatorului şi cheltuielile cu energia pentru pompare a apei de răcire în ţevi:

$$C_{TV} = C_{AI} + C_{EP} \qquad (1)$$

Considerînd proporţionalitatea liniară între costul condensatorului şi aria suprafeţei de transfer termic, cheltuielile anuale de amortizare a investiţiei sînt:

$$C_{AI} = R_{am}\, c_{US}\, A \tag{2}$$

În realitate, costul unei schimbător de căldură este proporţional cu aria suprafeţei de transfer termic ridicată la o putere subunitară (de obicei 0,6—0,7). Pentru necesităţile impuse de metoda dezvoltată în continuare, relaţia exactă de cost poate fi liniarizată pe mai multe domenii ale valorilor lui A, astfel ca erorile introduse prin liniarizare să fie neesenţiale.

Cheltuielile anuale cu energia pentru pomparea apei de răcire în ţevi se pot exprima astfel:

$$C_{EP} = 3600\, H \frac{G \cdot \Delta p}{\rho\, \eta_p} \frac{c_E}{3{,}6 \cdot 10^6} \tag{3}$$

Conform relaţiei fundamentale a transferului termic:

$$A = \frac{Q}{K\, \Delta t_m} \tag{4}$$

unde:

$$Q = G\, c_s\, (t'' - t') \tag{5}$$

Considerînd că vaporii sînt saturaţi şi că reprezintă o singură substanţă, temperatura acestora este egală cu cea de condensare şi este constantă în lungul schimbătorului de căldură. În consecinţă:

$$\Delta t_m = \frac{t'' - t'}{\ln \dfrac{t_c - t'}{t_c - t''}} \tag{6}$$

Neglijînd rezistenţa termică a peretelui ţevii, precum şi a crustelor depuse pe acesta, se exprimă coeficientul total de transfer termic:

$$K \cong \frac{1}{\dfrac{1}{\alpha_1} + \dfrac{1}{\alpha_2}} \tag{7}$$

Prin substituţia relaţiilor (5)—(7) în relaţia (4) rezultă:

$$A = G\, c_s \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \right) \ln \frac{t_c - t'}{t_c - t''} \tag{8}$$

Pentru calculul coeficientului parţial din interiorul ţevii, considerînd regimul de curgere turbulent se utilizează relaţia criterială:

$$\alpha_1 = 0{,}023 \frac{\lambda}{d_i} Re^{0,8}\, Pr^{0,4} \tag{9}$$

Exprimînd criteriile Reynolds şi Prandtl:

$$Re = \frac{4\, G}{\pi\, d_i\, n\, \eta} \tag{10}$$

$$Pr = \frac{\eta}{c_s \lambda} \tag{11}$$

şi substituindu-le în relaţia (9) şi efectuînd calculele se obţine:

$$\alpha_1 = \frac{G^{0,8}\, c_s^{0,4}\, \lambda^{0,6}}{35{,}838\, \eta^{0,4}\, d_i^{1,8}\, n^{0,8}} \tag{12}$$

unde constantele fizice ale apei de răcire au valorile corespunzătoare temperaturii medii între intrarea şi ieşirea acesteia.

Considerînd montarea condensatorului în poziţie orizontală (soluţie net mai eficientă decît poziţia verticală [1]), pentru calculul coeficientului parţial din filmul de condens se utilizează relaţia lui Nusselt:

$$\alpha_2 = 0{,}943 \sqrt[4]{\frac{r_c\, \rho_c^2\, g\, \lambda_c^3}{\eta_c\, n_v\, d_e\, (t_c - t_p)}} \tag{13}$$

în care constantele fizice ale condensului au valorile corespunzătoare temperaturii medii a filmului de lichid, respectiv la $(t_c + t_p)/2$.

Numărul mediu de ţevi în secţiune verticală poate fi aproximat astfel [2]:

$$n_v \cong 0{,}5\, n^{0,5} \tag{14}$$

Substituind relaţia anterioară în relaţia (13) şi efectuînd calculele rezultă:

$$\alpha_2 = \frac{\rho_c^{0,5}\, \lambda_c^{0,75}}{0{,}504\, n^{0,125}} \left[\frac{r_c}{(t_c - t_p)\, \eta_c\, d_e} \right]^{0,25} \tag{15}$$

Substituind expresiile coeficienţilor parţiali de transfer de căldură din relaţiile (12) şi (15) în relaţia (8) se obţine:

$$A = c_1\, d_i^{1,8}\, n^{0,8} + c_2(t_p)\, d_e^{0,25}\, n^{0,125} \tag{16}$$

unde s-au făcut notaţiile:

$$c_1 = 35{,}838\, G^{0,2} \left(\frac{c_s}{\lambda} \right)^{0,6} \eta^{0,4} \ln \frac{t_c - t'}{t_c - t''} \tag{17}$$

$$c_2(t_p) = \frac{0{,}504\, G\, c_s}{\rho_c^{0,5}\, \lambda_c^{0,75}} \left[\frac{(t_c - t_p)\, \eta_c}{r_c} \right]^{0,25} \ln \frac{t_c - t'}{t_c - t''} \tag{18}$$

Grupul c_1 conţine numai mărimi constante, în timp ce în grupul c_2 apare ca mărime necunoscută temperatura peretelui interior al ţevii, precum şi o serie de proprietăţi fizice (ρ_c, η_c, λ_c, r_c) ale căror mărimi depind de valoarea acesteia.

Căderea totală de presiune se consideră a fi un multiplu al căderii de presiune în ţevi:

$$\Delta p = B \cdot \Delta p_{tv} \tag{19}$$

coeficientul supraunitar B introducînd astfel pierderile de presiune în capace şi în ştuţuri [2].

Pentru căderea de presiune în ţevi se utilizează relaţia lui Fanning:

$$\Delta p_{tv} = f \frac{l}{d_i} \frac{w^2}{2} \tag{20}$$

Scriind viteza de curgere în ţevi ca raport între debitul volumetric şi secţiunea totală de trecere:

$$w = \frac{G}{\rho \dfrac{\pi\, d_i^2}{4}\, n} \tag{21}$$

și exprimînd coeficientul de frecare pentru curgerea în regim turbulent cu relația lui McAdams:

$$f = \frac{0{,}184}{Re^{0,2}} \tag{22}$$

după substituția relațiilor (10), (20), (21) și (22) în relația (19) și efectuarea calculelor rezultă:

$$\Delta p = 0{,}142 \frac{B G^{1,8} \eta^{0,2}}{\rho} \frac{l}{n^{1,8} d_i^{4,8}} \tag{23}$$

Considerînd, pentru exprimarea geometrică a suprafeței de transfer termic, diametrul mediu al țevilor se poate scrie:

$$A = \pi \frac{d_i + d_e}{2} n\, l \tag{24}$$

Explicitînd pe l din relația anterioară și înlocuindu-l în relația (23) se obține:

$$\Delta p = 0{,}905 \frac{B G^{1,8} \eta^{0,2}}{\rho} \frac{A}{d_i^{4,8} (d_i + d_e) n^{2,8}} \tag{25}$$

Înlocuind căderea totală de presiune exprimată prin relația anterioară în expresia cheltuielilor cu energia de pompare (relația (3)) se obține:

$$C_{EP} = \frac{0{,}905 \cdot 10^{-3} H c_E B G^{2,8} \eta^{0,2}}{\rho^2 \eta_P} \frac{A}{d_i^{4,8} (d_i + d_e) n^{2,8}} \tag{26}$$

Substituind relațiile (2), (16) și (26) în relația (1), împărțind cu produsul mărimilor constante $R_{am} \cdot c_{US}$ și efectuînd calculele, rezultă următoarea funcție obiectiv a cărei valoare minimă se urmărește:

$$f_{ob}(d_i, d_e, n, t_p) = \frac{C_{TV}}{R_{am} c_{US}} = c_1 d_i^{1,8} n^{0,8} + c_2(t_p) d_e^{0,25} n^{0,125} + c_1 c_3 \frac{d_i^{1,8}}{(d_i + d_e) d_i^{4,8} n^2} + c_2(t_p) c_3 \frac{d_e^{0,25}}{(d_i + d_e) d_i^{4,8} n^{2,675}} \tag{27}$$

Expresiile lui c_1 și $c_2(t_p)$ au fost definite anterior, iar cu c_3 s-a notat grupul de mărimi constante:

$$c_3 = \frac{9{,}05 \cdot 10^{-3} H c_E B G^{2,8} \eta^{0,2}}{R_{am} c_{US} \rho^2 \eta_P} \tag{28}$$

În concluzie, folosind relațiile uzuale de transfer termic și de cădere de presiune, s-a exprimat funcția obiectiv a cheltuielilor variabile totale în raport cu grupurile de mărimi constante cunoscute c_1 și c_3, cu grupul c_2 dependent de valoarea necunoscută a temperaturii peretelui exterior al țevii t_p și cu variabilele independente d_i, d_e și n.

Algoritmul de rezolvare

Pentru condensatoarele tubulare, diametrele interior și, respectiv, exterior ale țevilor pot lua doar cîteva perechi de valori standardizate (uzual 0,016/0,020 0,021/0,025; 0,034/0,038). În consecință, se poate rezolva repetat problema de optimizare pentru fiecare pereche de valori $d_i - d_e$ impusă și final alege soluția cea mai favorabilă.

Pentru stabilirea valorii temperaturii peretelui exterior al țevii, calculul va decurge iterativ, în modul uzual, prin două atribuiri succesive urmate de o o corelație finală, așa cum se va expune în continuare.

a. *Determinarea numărului optim de țevi*

Prin impunerea repetată a valorilor lui d_i, d_e și t_p, singura variabilă independentă din funcția obiectiv definită prin relația (27) rămîne numărul de țevi, n. Drept urmare, se anulează derivata lui f_{ob} în raport cu n:

$$\frac{\partial f_{ob}}{\partial n} = \frac{0{,}8\, c_1 d_i^{1,8}}{n^{0,2}} + \frac{0{,}125\, c_2(t_p) d_e^{0,25}}{n^{0,875}} - \frac{2\, c_1 c_3 d_i^{1,8}}{(d_i + d_e) d_i^{4,8} n^3} - \frac{2{,}675\, c_2(t_p) c_3 d_e^{0,25}}{(d_i + d_e) d_i^{4,8} n^{3,675}} = 0 \tag{29}$$

Înmulțind relația anterioară cu $n^{3,675}$ și împărțind-o cu $0{,}8\, c_1 d_i^{1,8}$ rezultă următoarea ecuație neliniară în n:

$$n^{3,475} + \frac{0{,}15625\, c_2(t_p) d_e^{0,25}}{c_1 d_i^{1,8}} n^{2,8} - \frac{2{,}5\, c_3}{(d_i + d_e) d_i^{4,8}} n^{0,675} - \frac{3{,}34375\, c_2(t_p) c_3 d_e^{0,25}}{c_1 (d_i + d_e) d_i^{6,6}} = 0 \tag{30}$$

Analiza rezolvării numerice a acestei ecuații a dus la următoarea metodă rapidă de soluționare: întrucît termenul al doilea și al treilea ai ecuației au valori de aproape un ordin de mărime mai mic decît ceilalți doi termeni și sînt și de semne contrare, pot fi neglijați într-o primă aproximație. Drept urmare, soluționînd analitic rezultă imediat următoarea valoare aproximată a lui n, rotunjită la numărul întreg imediat superior:

$$n_a = 1{,}4 \left[\frac{c_2(t_p) c_3}{c_1 (d_i + d_e)} \right]^{0,29} \frac{d_e^{0,07}}{d_i^{1,9}} \tag{31}$$

Notînd cu $F(n)$ valoarea absolută a membrului stîng al ecuației (30), se calculează $F(n_a)$, $F(n_a + 1)$ și $F(n_a - 1)$. Dacă dintre cele trei valori $F(n_a)$ este minim, n_a este chiar soluția în numere întregi a ecuației (30). Dacă $F(n_a + 1)$ este minim, se calculează $F(n_a + 2)$, $F(n_a + 3)$ etc., pînă cînd valoarea lui F începe să crească. Valoarea corespunzătoare minimului reprezintă soluția în numere întregi a ecuației (30). Similar, dacă $F(n_a - 1)$ este mai mic decît $F(n_a)$ și $F(n_a + 1)$, se calculează șirul $F(n_a - 2)$, $F(n_a - 3)$ etc. pînă la stabilirea minimului lui F și a valorii corespunzătoare a lui n. În general, soluția exactă este foarte apropiată de valoarea aproximată dată de relația (31), negăsindu-se o abatere relativă mai mare de 5% între cele două valori.

b. *Determinarea lungimii țevilor*

Pentru determinarea valorii lungimii țevilor, corespunzătoare numărului optim de țevi anterior stabilit, din combinarea relațiilor (16) și (24) și explicarea lui l rezultă:

$$l = \frac{2}{\pi (d_i + d_e)} \left[\frac{c_1 d_i^{1,8}}{n^{0,2}} + \frac{c_2(t_p) d_e^{0,25}}{n^{0,875}} \right] \tag{32}$$

c. *Respectarea restricțiilor de natură constructivă*

Dacă valoarea lungimii țevilor anterior calculată nu satisface restricțiile de natură constructivă:

$$l \geqslant l_{min} \tag{33}$$

$$l \leqslant l_{max} \tag{34}$$

rezultă că optimul este exterior, iar cea mai bună soluție fezabilă se află pe restricția nerespectată. În consecință, se impune lungimii l a țevilor valoarea limită admisă corespunzătoare, iar numărul de țevi se recalculează în funcție de l atribuit din următoarea ecuație neliniară, obținută prin combinarea relațiilor (16) și (24):

$$n = \frac{2 c_1 d_i^{1,8}}{\pi (d_i + d_e) l} n^{0,8} + \frac{2 c_2 (t_p) d_e^{0,25}}{\pi (d_i + d_e) l} n^{0,125} \tag{35}$$

Rezolvarea ecuației (35) se face prin metoda iterațiilor succesive: se atribuie o valoare lui n și se calculează membrul drept al ecuației; valoarea astfel calculată va forma noua valoare atribuită lui n la iterația următoare ș.a.m.d. pînă la concordanța $n_{atribuit} \approx n_{calculat}$. Pentru asigurarea convergenței, se va lucra cu valori continue ale lui n, iar în final se va rotunji soluția obținută la numărul întreg imediat superior. Pentru o convergență rapidă, se indică prima valoare atribuită lui n, $n\ l/l_{lim}$, unde n este valoarea optimă pentru care lungimea corespuzătoare l nu satisface restricția (33) sau (34) la limita l_{lim}.

d. *Determinarea temperaturii peretelui țevii*

Deoarece rezistența termică a peretelui țevii și a crustelor de depuneri pe acesta au fost neglijate, temperatura peretelui interior al țevii este aceeași cu cea de pe suprafața exterioară a acestuia, eroarea corespunzătoare fiind complet neesențială. În consecință, fluxurile termice unitare prin filmele de lichid interior și exterior sînt:

$$q_1 = \alpha_1 \left(t_p - \frac{t' + t''}{2} \right) \tag{36}$$

$$q_2 = \alpha_2 (t_c - t_p) \tag{37}$$

Pentru stabilirea valorii temperaturii peretelui țevii, se atribuie acesteia valoarea $t_p^{(1)}$, se determină valoarea corespunzătoare a lui $c_2 (t_p)$ și după stabilirea în modul anterior expus al numărului optim de țevi și lungimii acestora, se calculează folosind relațiile (12) și (15) coeficienții parțiali de transfer termic, iar apoi conform relațiilor (36) și (37) valorile $q_1^{(1)}$ și $q_2^{(1)}$. Repetînd procedura pentru o nouă atribuire $t_p^{(2)}$, se stabilesc similar valorile $q_1^{(2)}$ și $q_2^{(2)}$. Presupunînd în modul clasic, uzual, variația liniară a lui q_1 și respectiv q_2 cu t_p și impunînd $q_1 = q_2$, rezultă conform acestei condiții valoarea corespunzătoare a lui t_p:

$$t_p = \frac{t_p^{(2)} (q_2^{(1)} - q_1^{(1)}) - t_p^{(1)} (q_2^{(2)} - q_1^{(2)})}{(q_1^{(2)} - q_1^{(1)}) - (q_2^{(2)} - q_2^{(1)})} \tag{38}$$

Se recalculează în final $c_2(t_p)$ și apoi numărul optim de țevi și lungimea optimă corespunzătoare.

Întreaga procedură de calcul este reluată apoi pentru un alt set al valorilor diametrului interior și exterior al țevilor, stabilindu-se în final soluția pentru care funcția obiectiv corespunzătoare sumei cheltuielilor totale variabile are valoarea minimă. Avînd în vedere faptul că schimbătoarele de căldură tubulare sînt tipizate, fiecare din soluțiile optime $n \div l$ corespunzătoare unei perechi $d_i \div d_e$ este utilă în alegerea celui mai convenabil schimbător tipizat.

Coeficientul B ce reprezintă raportul dintre căderea totală de presiune în condensator și cea din țevi depinde, evident, de geometria schimbătorului de căldură ales; de obicei el are valori între 6 și 10. După alegerea unui schimbător de căldură tipizat, este indicat ca printr-un calcul al căderilor de presiune să se verifice dacă diferența între valoarea propusă inițial pentru coeficientul B și cea reală necesită reluarea calculelor de dimensionare optimă și, în consecință, modificarea soluției adoptate.

În scopul creșterii utilității lucrării de față și avînd în vedere lărgirea continuă a disponibilității de către specialiști a calculatoarelor personale, în anexă se expune transpunerea algoritmului într-un program conversațional de calcul elaborat în limbajul BASIC care poate fi executat pe un astfel de calculator (ZX-81, SINCLAIR TIMEX, SINCLAIR SPECTRUM, AMIC, PRAE, HC-85, FELIX PC, ZX-TIM, TIM-S, JUNIOR etc).

Aplicație numerică

Se prezintă pentru exemplificare dimensionarea tehnologică optimă a unui condensator tubular pentru condensarea la presiunea de 1,28 at a unui debit de 3 kg/s vapori de toluen folosind drept agent de răcire apă recirculată la turn de răcire cu temperaturile impuse, de intrare $t' = 28°C$ și, respectiv, de ieșire $t'' = 42°C$. Temperatura de condensare a toluenului la presiunea de 1,28 at este $t_c = 120°C$, căreia îi corespunde o căldură latentă de condensare 356 647,2 J/kg, rezultînd din bilanțul termic al condensatorului valoarea debitului apei de răcire $G = 18{,}303$ kg/s. Celelalte date de calcul sînt expuse în tabelul 1, iar în tabelul 2 sînt prezentate rezultatele celor trei iterații de calcul, pentru trei perechi de valori impuse diametrelor interior și exterior ale țevilor.

După cum se observă din rezultatele finale corespunzătoare iterației 3, influența valorilor diametrelor interior și exterior ale țevilor asupra cheltuielilor totale este foarte redusă (față de soluția optimă, celelalte două soluții sînt doar cu 0,28% și respectiv 0,55% mai scumpe). Constructiv însă diferențele între cele trei soluții sînt, așa cum era de așteptat, mari. În consecință, se va alege schimbătorul de căldură tipizat care prezintă parametrii constructivi cei mai apropiați de una din cele trei soluții și a cărui arie a suprafeței de transfer de căldură este mai mare decît cea calculată în cadrul algoritmului de optimizare care nu a ținut cont de rezistența termică a peretelui țevii și a crustelor de depuneri (de exemplu [3]: $d_e = 0{,}025$ m; $d_i = 0{,}021$ m; $n = 61$; $l = 3{,}5$ m; $A = 15{,}43$ m²).

Tabelul 1

DATE TEHNICO-ECONOMICE		PROPRIETĂŢI FIZICE ALE APEI DE RĂCIRE	
B	8	ρ	994
η_P	0,7	η	$0,73\ 10^{-3}$
l_{min}	1	c_s	4175,5
l_{max}	6	λ	0,625
H	8 000		
c_{US}	8 000		
c_E	0,52		
R_{am}	0,1		

PROPRIETĂŢI FIZICE ALE CONDENSULUI

Parametru	Iteraţia 1	Iteraţia 2	Iteraţia 3		
t_p	77,5	56	52,4	53	54,7
$(t_c+t_p)/2$	98,75	88	86,2	86,5	87,35
ρ_c	789	800	801,2	801,5	802,3
η_c	$0,2734\cdot10^{-3}$	$0,3\cdot10^{-3}$	$0,304\cdot10^{-3}$	$0,3034\cdot10^{-3}$	$0,301\cdot10^{-3}$
λ_c	0,1188	0,1209	0,1218	0,1217	0,1215
r_c	368 991,3	374 647	375 588,9	375 431,9	375 013,2

Metodă rapidă de predimensionare optimă

Dacă se înlocuiesc în relaţia (31) expresiile c_1, $c_2(t_p)$ şi c_3 date de relaţiile (17), (18) şi (28) şi se efectuează calculele, rezultă următoarea relaţie de calcul al valorii aproximative a numărului optim de ţevi:

$$n_a = 0{,}027\ G\left(\frac{H\,c_E\,B}{R_{am}\,c_{US}\,\eta_P}\right)^{0,29} \frac{c_s^{0,12}\,\lambda^{0,17}}{\rho^{0,58}\,\eta^{0,06}} \frac{[\eta_c\,(t_c - t_p)]^{0,07}}{\rho_c^{0,15}\,\lambda_c^{0,22}\,r_c^{0,07}} \cdot \frac{d_e^{0,07}}{(d_i + d_e)^{0,29}\,d_i^{1,9}} \tag{39}$$

În expresia anterioară, o serie de mărimi sînt ridicate la puteri ai căror exponenţi au valori mult subunitare, fapt ce corespunde unei influenţe reduse a variaţiei acestora asupra lui n_a. Domeniul de valori frecvente ale proprietăţilor fizice ale vaporilor condensaţi ai unor hidrocarburi şi substanţe organice uzuale [4], precum şi valorile minime şi maxime pe care le iau acestea prin ridicarea la puterile din relaţia (39) sînt prezentate în tabelul 3. Se observă că propunerea unor valori medii pentru constantele fizice respective este raţională şi nu poate introduce erori mai mari de 10 —15 %.

Pentru proprietăţile fizice ale apei şi ale constantelor de natură economică şi tehnologică H, c_E, B, R_{am}, c_{US}, η_P, se pot utiliza valorile din cadrul aplicaţiei exemplificative anterioare, respectiv datele din tabelul 1.

Aproximînd diametrul exterior d_e cu cel interior d_i, operaţie justificată de valoarea scăzută a exponenţilor lui d_e, se poate scrie:

$$\frac{d_e^{0,07}}{(d_i + d_e)^{0,29}\,d_i^{1,9}} \approx \frac{0,\ 82}{d_i^{2,12}} \tag{40}$$

iar pentru valorile uzuale ale diametrului interior se poate face aproximaţia (cu eroare relativă mai mică de 10 %):

$$d_i^{2,12} \approx 0{,}62\ d_i^2 \tag{41}$$

Substituind ultimele două aproximaţii în relaţia (39), precum şi valorile numerice corespunzătoare din tabelele 1 şi 3 şi efectuînd calculele, se obţine relaţia simplificată pentru aproximarea numărului optim de ţevi:

$$n_a = \frac{1{,}31\cdot10^{-3}\,G}{d_i^2} \tag{42}$$

Aplicată la exemplul anterior expus, pentru cele trei diametre interioare propuse, se obţine pentru numărul de ţevi valorile 95; 54 şi 21 care faţă de valorile din tabelul 2 rezultate prin calcul dezvoltat corespund abaterilor relative de 12,04, 11,48 şi, respectiv, 8,70%. Avînd în vedere faptul că numărul total de ţevi are valori tipizate pe o reţea de valori discrete destul de rară [3]: 7; 13; 19; 31; 37; 48; 55; 61; 85; 109; 121; 163; 199; 211; 283; 301 etc., eroarea relativă a relaţiei (42) este satisfăcătoare pentru un calcul de predimensionare optimă rapidă.

Pentru un coeficient total de transfer termic propus, din combinarea relaţiilor (4) şi (24) (în care s-a aproximat de asemenea, d_e cu d_i) rezultă lungimea corespunzătoare a ţevilor:

$$l = \frac{Q}{\pi\,d_i\,n_a\,K\,\Delta\,t_m} \tag{43}$$

Dacă această valoare nu satisface restricţiile (33)—(34), se modifică lungimea la valoarea limită admisă şi se recalculează numărul de ţevi. Se selectează apoi schimbătorul de căldură tipizat ce prezintă parametrii constructivi cei mai apropiaţi de valorile astfel obţinute, iar, în continuare, respectiva alegere poate fi verificată printr-un calcul exact al coeficienţilor parţiali de transfer termic şi al căderii totale de presiune.

Tabelul 2

Parametru	Iterația 1		Iterația 2			Iterația 3			
t_p	77,5	77,5	77,5	56	56	52,4	53		54,7
d_i	0,016	0,021	0,034	0,016	0,021	0,034	0,016	0,021	0,034
d_e	0,020	0,025	0,030	0,020	0,025	0,038	0,020	0,025	0,038
n	106	60	22	108	61	23	108	61	23
l	2,148	2,956	5,149	2,295	3,162	5,390	2,313	3,182	5,392
A	12,873	12,819	12,812	14,016	13,938	14,021	14,128	14,024	14,026
K	980,0	984,2	984,7	900,1	905,1	899,8	892,9	899,5	894,4
α_1	4 451,4	4 301,7	4 032,3	4 385,3	4 245,2	3 891,4	4 385,3	4 245,2	3 891,5
α_2	1 256,7	1 276,1	1 302,9	1 132,6	1 150,4	1 170,4	1 121,3	1 141,4	1 169,9
q_1	$1,892 \cdot 10^5$	$1,828\ 10^5$	$1,714 \cdot 10^5$	$9,21 \cdot 10^4$	$8,91 \cdot 10^4$	$8,17 \cdot 10^4$	$7,63 \cdot 10^4$	$7,64 \cdot 10^4$	$7,67 \cdot 10^4$
q_2	$0,534 \cdot 10^5$	$0,542\ 10^5$	$0,554 \cdot 10^5$	$7,25 \cdot 10^4$	$7,36 \cdot 10^4$	$7,49 \cdot 10^4$	$7,58 \cdot 10^4$	$7,64 \cdot 10^4$	$7,64 \cdot 10^4$
C_{AI}	10 299	10 255	10 250	11 213	11 151	11 217	11 303	11 220	11 221
C_{EP}	1 121	1 165	1 222	1 158	1 209	1 181	1 167	1 217	1 181
C_{TV}	11 420	11 420	11 471	12 371	12 360	12 398	12 470	12 437	12 402

Concluzii

Metoda propusă de dimensionare optimă a condensatoarelor tubulare combină relațiile uzuale de calcul al acestor aparate cu metoda analitică clasică a anulării derivatei. Simplificările făcute (neglijarea rezistenței termice a crustelor și peretelui țevii) sînt nesemnificative în raport cu alegerea finală a unui schimbător de căldură tipizat. Prelucrarea adecvată a metodei a dus, în final, la o schemă simplă de calcul, ce poate fi efectuată manual sau cu microcalculatoare de birou. Studiul influenței diferiților parametri asupra soluției optime a permis prefigurarea unei metode rapide de predimensionare optimă a schimbătoarelor tubulare pentru condensarea valorilor substanțelor frecvent implicate în această operație unitară.

Notații

A — aria suprafeței de transfer termic, m^2
B — raportul între căderea totală de presiune a agentului de răcire în condensator și căderea de presiune a acestuia în țevi
C_{AI} — cheltuielile de amortizare a investiției corespunzătoare condensatorului, lei/an
C_{EP} — cheltuielile anuale cu energia pentru pomparea agentului de răcire, lei/an
C_{TV} — cheltuielile totale variabile, lei/an
c_E — costul unitar al energiei electrice, lei/kWh
c_s — căldura specifică a agentului de răcire, J/kg·grd
c_{US} — costul unitar al suprafeței de transfer termic, lei/m^2
$c_1 - c_3$ — grupuri de mărimi constante definite prin relațiile (17), (18) și (28)
d_i — diametrul interior al țevilor, m
d_e — diametrul exterior al țevilor, m
f — coeficientul de frecare în relația (20)
f_{ob} — funcția obiectiv definită prin relația (27)
G — debitul agentului de răcire, kg/s
g — accelerația gravitației, m/s^2
H — numărul anual de ore de funcționare al condensatorului, h/an
K — coeficientul total de transfer termic, W/m^2 grd
l — lungimea țevilor, m
l_{min} — lungimea minimă admisibilă a țevilor, m
l_{max} — lungimea maximă admisibilă a țevilor, m
n — numărul total de țevi
n_a — valoarea aproximativă a numărului total de țevi
n_v — numărul mediu de țevi în secțiunea verticală
Pr — criteriul Prandtl
Re — criteriul Reynolds
Δp — căderea totală de presiune în condensator a agentului de răcire, N/m^2
Δp_{tv} — căderea de presiune în țevi a agentului de răcire, N/m^2
Q — fluxul total de căldură transferată în condensator, W
q_1 — fluxul termic unitar prin filmul de lichid interior, W/m^2
q_2 — fluxul termic unitar prin filmul de lichid exterior, W/m^2
R_{am} — rata anuală a amortizării, an^{-1}
r_c — căldura latentă de condensare, J/kg
t' — temperatura de intrare a agentului de răcire, °C
t'' — temperatura de ieșire a agentului de răcire, °C
t_c — temperatura de condensare, °C
t_p — temperatura peretelui țevii, °C
Δt_m — diferența de temperatură medie logaritmică, °C
w — viteza de curgere în țevi a agentului de răcire, m/s
α_1 — coeficientul parțial de transfer termic în filmul de lichid interior, W/m^2 grd
α_2 — coeficientul parțial de transfer termic în filmul de lichid exterior, W/m^2 grd
η — viscozitatea agentului de răcire, Ns/m^2
η_c — viscozitatea condensului, Ns/m^2
η_p — randamentul de pompare al agentului de răcire
λ — conductivitatea termică a agentului de răcire, W/m grd
λ_c — conductivitatea termică a condensului, W/m grd
ϱ — densitatea agentului de răcire, kg/m^3
ϱ_c — densitatea condensului, kg/m^3

```
  5 REM "CONDO"
 10 CLS
 20 GOSUB 1000
 30 PRINT "INTRODUCETI DATELE I
N UNITATILE S.I."
 40 PRINT AT 4,3;"DATE FLUID TE
HNOLOGIC"
 45 PRINT "-DEBIT VAPORI CONDEN
S.=?"
 50 INPUT GV
 55 PRINT AT 5,23;GV
 60 PRINT "-TEMPERATURA DE COND
ENS.=?"
 65 INPUT TC
 70 PRINT AT 6,25;TC
 71 PRINT "-TEMPERATURA PERETE
TEAVA=?"
 72 INPUT TP
 73 PRINT AT 7,26;TP
 75 PRINT "-DENSITATEA CONDENS.
=?"
 80 INPUT ROC
 85 PRINT AT 8,21;ROC
 90 PRINT "-VISCOZITATEA CONDEN
S.=?"
 95 INPUT VISC
100 PRINT AT 9,23;VISC
105 PRINT "-CONDUCTIVITATEA CON
DENS.=?"
110 INPUT CNDC
115 PRINT AT 10,26;CNDC
120 PRINT "-CALD.LAT.LA T.COND.
=?"
125 INPUT CLC
130 PRINT AT 11,21;CLC
134 PRINT "-CALD.LAT.LA T.M.FIL
M=?"
135 INPUT CLM
136 PRINT AT 12,22;CLM
140 PRINT AT 14,3;"DATE AGENT D
E RACIRE"
145 PRINT "-TEMPERATURA INITIAL
A=?"
150 INPUT TI
155 PRINT AT 15,22;TI
160 PRINT "-TEMPERATURA FINALA=
?"
165 INPUT TE
170 PRINT AT 16,20;TE
175 PRINT "-DENSITATEA=?"
180 INPUT RO
185 PRINT AT 17,12;RO
190 PRINT "-VISCOZITATEA=?"
195 INPUT VIS
200 PRINT AT 18,14;VIS
205 PRINT "-CALDURA SPECIFICA=?
"
210 INPUT CS
215 PRINT AT 19,19;CS
220 PRINT "-CONDUCTIVITATEA=?"
225 INPUT CND
230 PRINT AT 20,17;CND
240 PAUSE 300
250 GOSUB 1000
255 PRINT AT 4,3;"DATE TEHNOLOG
ICE"
260 PRINT "-RAPORTUL DINTRE CAD
EREA TOTALA DE PRES.SI CEA DIN T
EVI=?"
265 INPUT B
270 PRINT AT 6,24;B
275 PRINT "-RANDAMENTUL DE POMP
ARE=?"
280 INPUT RANP
285 PRINT AT 7,24;RANP
290 PRINT "-LUNGIME MINIMA TEVI
=?"
295 INPUT LMIN
300 PRINT AT 8,21;LMIN
305 PRINT "-LUNGIME MAXIMA TEVI
=?"
310 INPUT LMAX
315 PRINT AT 9,21;LMAX
320 PRINT "-ORE/AN DE FUNCTIONA
RE=?"
325 INPUT OA
330 PRINT AT 1 ,23;OA
340 PRINT AT 12,3;"DATE ECONOMI
CE"
345 PRINT "-COST MP SCHIMBATOR=
?"
350 INPUT CUS
355 PRINT AT 13,20;CUS
360 PRINT "-COST KWH ENERG.EL.=
?"
365 INPUT CEL
370 PRINT AT 14,20;CEL
375 PRINT "-RATA AMORTIZARII=?"
380 INPUT RA
385 PRINT AT 15,18;RA
388 PAUSE 300
389 GOSUB 1000
390 DIM D(3)
391 LET D(1)=0.016
392 LET D(2)=0.021
393 LET D(3)=0.034
400 LET DTP=TC-TP
405 LET RL=LN ((TC-TI)/(TC-TE))
409 LET CAI=RA*CUS
410 LET G=GV*CLC/CS/(TE-TI)
411 LET C1=35.838*G**0.2*(CS/CN
D)**0.6*VIS**0.4*RL
412 LET C2=0.504*G*CS*RL*(DTP*V
ISC/CLM)**0.25/ROC**0.5/CNDC**0.
75
413 LET C3=9.05E-5*OA*CEL*B*G**
2.8*VIS**0.2/(CAI*RO*RO*RANP)
440 FOR I=1 TO 4
445 LET DE=D(I)+0.004
450 LET SD=D(I)+DE
451 LET Z1=0.15625*C2*DE**0.25/
C1/D(I)**1.8
452 LET Z2=2.5*C3/SD/D(I)**4.8
453 LET Z3=3.34375*C2*C3*DE**0.
25/(C1*SD*D(I)**6.6)
454 LET N=INT (Z3**0.28777+0.5)
455 LET F=ABS (N**3.475+Z1*N**2
.8-Z2*N**0.675-Z3)
456 LET F1=ABS ((N-1)**3.475+Z1
*(N-1)**2.8-Z2*(N-1)**0.675-Z3)
457 LET F2=ABS ((N+1)**3.475+Z1
*(N+1)**2.8-Z2*(N+1)**0.675-Z3)
458 IF F<=F1 AND F<=F2 THEN GOT
O 463
459 IF F1<=F2 THEN GOTO 463
460 LET IN=1
461 LET F=F2
462 GOTO 465
463 LET IN=-1
464 LET F=F1
465 LET N=N+IN
466 LET F1=ABS ((N+IN)**3.475+Z
1*(N+IN)**2.8-Z2*(N+IN)**0.675-Z
3)
467 IF F1<F THEN GOTO 464
468 LET L=2/PI/SD*(C1*D(I)**1.8
/N**0.2+C2*DE**0.25/N**0.875)
469 IF L<LMAX THEN GOTO 485
470 LET N=INT (N*L/LMAX+0.5)
475 LET L=LMAX
480 GOTO 500
485 IF L>LMIN THEN GOTO 575
490 LET N=INT (N*L/LMIN+0.5)
495 LET L=LMIN
500 LET U=2/PI/SD/L
504 LET Z4=U*C1*D(I)**1.8
505 LET Z5=U*C2*DE**0.25
510 LET ITER=1
515 LET EMIN=1000
520 LET NP=N
525 LET NC=Z4*NP**0.8+Z5*NP**0.
125
530 LET EC=ABS (NC-NP)
535 LET NP=NC
540 IF EC<0.1 THEN GOTO 570
545 IF EC>=EMIN THEN GOTO 555
550 LET EMIN=EC
555 IF ITER>1000 THEN GOTO 570
560 LET ITER=ITER+1
565 GOTO 525
570 LET N=INT (NC+0.5)
575 LET ST=PI*SD*L*N/2
580 LET A1=(G/N)**0.8*(CS/VIS)*
*0.4*CND**0.6/35.838/D(I)**1.8
581 LET A2=ROC**0.5*(CLM/DTP/VI
SC/DE)**0.25*CNDC**0.75/0.504/N*
*0.125
582 LET K=1/(1/A1+1/A2)
583 LET Q1=A1*(TP-(TI+TE)/2)
584 LET Q2=A2*DTP
585 LET CTI=CAI*ST
590 LET CTE=CTI*C3/(SD*D(I)**4.
8*N**2.8)
595 LET CT=CTI+CTE
```

```
605 PRINT AT 4,3;"REZULTATE"
610 IF I=1 THEN PRINT "-DEBITUL
AGENTULUI=";G
615 PRINT "-DIAMETRUL EXT.AL TE
JILOR=";DE
620 PRINT "-NUMARUL DE TEVI=";N
625 PRINT "-LUNGIMEA TEVILOR=";
L
630 PRINT "-SUPRAFATA DE TRANSF
.=";ST
635 PRINT "-COEF.TOTAL DE TRANS
=.=";K
636 PRINT "-COEF.PARTIAL INT.="
;A1
637 PRINT "-COEF.PARTIAL EXT.="
;A2
638 PRINT "-FLUX TERMIC INT.=";
Q1
639 PRINT "-FLUX TERMIC EXT.=";
Q2
640 PRINT "-CHELT.ANUALE AMORTI
Z.=";CTI
645 PRINT "-CHELT.ANUALE OPERAR
E=";CTE
650 PRINT "-CHELT.ANUALE TOTALE
=";CT
660 IF I=3 THEN GOTO 700
665 PRINT AT 19,0;"PENTRU CALCU
LUL SI AFISAREA      ALTEI VARIAN
TE APASATI TASTA  A"
670 IF INKEY$<>"A" THEN GOTO 67
0
675 GOSUB 1000
680 NEXT I
700 STOP
1000 CLS
1005 PRINT AT 0,0;"DIMENSIONARE
TEHMOLOGICA OPTIMA          CONDENS
ATOR TUBULAR"
1010 RETURN
```

```
DIMENSIONARE TEHMOLOGICA OPTIMA
      CONDENSATOR TUBULAR
INTRODUCETI DATELE IN UNIT.S.I.

   DATE FLUID TEHNOLOGIC
-DEBIT VAPORI CONDENS.=3
-TEMPERATURA DE CONDENS.=120
-TEMPERATURA PERETE TEAVA=53
-DENSITATEA CONDENS.=801.5
-VISCOZITATEA CONDENS.=.0003034
-CONDUCTIVITATEA CONDENS.=0.1217
-CALD.LAT.LA T.COND.=356647.2
-CALD.LAT.LA T.M.FILM=375431.9

   DATE AGENT DE RACIRE
-TEMPERATURA INITIALA=28
-TEMPERATURA FINALA=42
-DENSITATEA=994
-VISCOZITATEA=.00073
-CALDURA SPECIFICA=4175.5
-CONDUCTIVITATEA=0.625
```

```
DIMENSIONARE TEHMOLOGICA OPTIMA
      CONDENSATOR TUBULAR

   DATE TEHNOLOGICE
-RAPORTUL DINTRE CADEREA TOTALA
DE PRES.SI CEA DIN TEVI=8
-RANDAMENTUL DE POMPARE=0.7
-LUNGIME MINIMA TEVI=1
-LUNGIME MAXIMA TEVI=6
-ORE/AN DE FUNCTIONARE=8000

   DATE ECONOMICE
-COST MP SCHIMBATOR=8000
-COST KWH ENERG.EL.=0.52
-RATA AMORTIZARII=0.1
```

```
DIMENSIONARE TEHMOLOGICA OPTIMA
      CONDENSATOR TUBULAR

   REZULTATE
-DIAMETRUL EXT.AL TEVILOR=.025
-NUMARUL DE TEVI=61
-LUNGIMEA TEVILOR=3.1819166
-SUPRAFATA DE TRANSF.=14.024789
-COEF.TOTAL DE TRANSF.=899.55866
-COEF.PARTIAL INT.=4245.2057
-COEF.PARTIAL EXT.=1141.427
-FLUX TERMIC INT.=76413.702
-FLUX TERMIC EXT.=76475.606
-CHELT.ANUALE AMORTIZ.=11219.80
-CHELT.ANUALE OPERARE=1218.8974
-CHELT.ANUALE TOTALE=12438.729

PENTRU CALCULUL SI AFISAREA
ALTEI VARIANTE APASATI TASTA  A
```


Bibliografie

1. BRATU, E., A.,,Operaţii unitare în ingineria chimică", 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
2. AVRIEL, M. şi WILDE, D., J., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 6, nr. 2, 1967, p. 256.
3. FLOAREA, O., JINESCU, G., BALABAN, C., VASILESCU, P. şi DIMA, R.,,Operaţii şi utilaje în industria chimică-probleme", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
4. *** Manualul inginerului chimist, 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, ed. I. 1952.

Intrat în redacţie: 23.XII.1986

Tabelul 3

Parametru	Domeniul de valori uzuale	Domeniul de valori după ridicarea la putere conform rel. (39)	Valoarea medie selectată	Valoarea medie ridicată la putere conf. rel. (39)
ρ_C	$800 \div 1\,000$	$2{,}73 \div 2{,}82$	900	2,77
η_C	$0{,}2 \cdot 10^{-3} \div 0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}55 \div 0{,}59$	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,58
λ_C	$0{,}1 \div 0{,}3$	$0{,}60 \div 0{,}77$	0,2	0,70
r_C	$2{,}5 \cdot 10^5 \div 6{,}5 \cdot 10^5$	$2{,}39 \div 2{,}55$	$4{,}5 \cdot 10^5$	2,49
t_C-t_P	$20 \div 100$	$1{,}23 \div 1{,}38$	60	1,33

ILEANA C. SÂRBU
RALUCA BOZGA
GHEORGHE E. BAIULESCU
VASILE A. ILIE

Utilizarea unor tehnici cromatografice pentru stabilirea purităţii unui produs cu acţiune psihotropă

C.Z.: 543.544:615,78

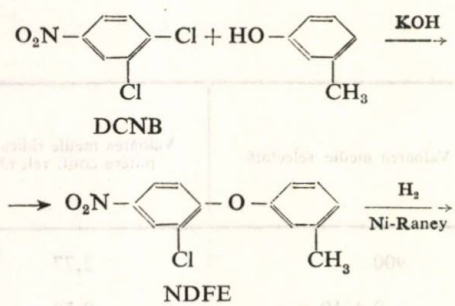
Se prezintă studiile analitice implicînd diverse metode cromatografice de separare şi determinare cantitativă a unui produs farmacologic activ, 1,1'-oxi-bis-[3-metil, 2'-clor, 4-N-benzamido (3'',-4'',-5''-trimetoxi)]benzen, atît cel din masa brută de reacţie cît şi cel rezultat în urma purificării. Sînt prezentate metodele de separare şi determinare cantitativă a principalilor intermediari din sinteza produsului.

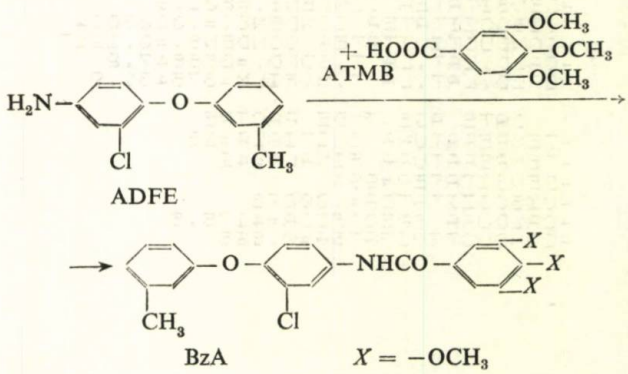
Analytical studies are presented consisting of different chromatographic methods of separation and quantitative determination of an active pharmacological product, 1,1-oxy-bis -[3-methyl, 2'-chlorine, 4-N-benzamido (3'',-4'',-5''-trimethoxy)]benzene, taken from the raw reaction mass as well as after its purification. Methods of separation and quantitative determination of the main intermediates from the synthesis of the product are also presented.

Приводится аналитическое изучение с использованием различных хроматографических методов разделения и количественного определения фармакологически активного вещества, 1,1'-окси бис-[3-метил,2'-хлор,4-И-бензамидо(3'',-4'',-5''-триметокси)]бензол, как в вырой массе реакции, так и после очистки. Приводятся, также, методы разделения и количественного определения главных промежуточных продуктов при синтезе названного вещества.

1,1'-oxi-bis-[3-metil, 2'-clor, 4-N-benzamido (3'', -4'', -5''-trimetoxi)]benzen (BzA) este un produs original [1] din clasa difenil eterilor substituiţi, ce prezintă acţiune psiholeptică, efecte-tranchilizante comparabile cu ale Diazepamului şi acţiune neuroleptică comparabilă cu a Romtiazinului. Este caracterizat printr-o acţiune tranchilizantă sedativă, hipnogenă, cu moderată activitate neuroleptică.

Produsul se obţine conform următoarelor reacţii succesive:





Lucrarea prezintă studiile analitice, implicînd diverse metode cromatografice de separare şi determinare cantitativă a produsului (BzA) atît din masă brută de reacţie cît şi rezultat în urma purificării, precum şi a principalilor intermediari de sinteză.

Pentru separarea şi determinarea 1,1'-oxi-bis(2-clor-4-nitro, 3'-metil)benzen (NDFE) s-a utilizat o metodă gaz-cromatografică, aplicabilă de asemenea într-o variantă modificată şi pentru 1,1'-oxi-bis-(2-clor, 4-amino, 3'-metil)benzen (ADFE).

Cromatografia de lichide de înaltă performanţă, precum şi cromatografia pe strat subţire în fază inversă au fost utilizate pentru determinarea BzA în prezenţa eventualelor urme de ATMB sau ADFE.

Ing. ILEANA C. SÂRBU şi ing. RALUCA BOZGA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.
Prof. dr. doc. GHEORGHE E. BAIULESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. VASILE A. ILIE, ICECHIM — Bucureşti.

Partea experimentală

Toţi solvenţii utilizaţi au fost de puritate analitică, produsul de sinteză BzA precum şi intermediarii utilizaţi la obţinerea acestuia fiind sintetizaţi şi purificaţi de autori.

a. *Cromatografie de gaze*

S-a folosit un cromatograf de gaze Carlo-Erba tip Fractovap 2400 V cu detector de ionizare în flacără şi următoarele două faze staţionare: elastomer siliconic SE-30 pentru ADFE şi fenil silicon SP 2250 pentru NDFE. Determinarea timpilor de reţinere şi a ariilor picurilor s-a făcut cu ajutorul unui integrator.

Condiţiile de separare sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONDIŢII PENTRU SEPARAREA PRIN GAZ-CROMATOGRAFIE A NDFE şi ADFE

Condiţii	SE 30	SP 2250
Suportul şi conţinutul procentual al fazei staţionare	Chromosorb W—HP 100—120 mesh 3%	Chromosorb W—HP 60—80 mesh 3%
Lungimea coloanei, m	2	1,5
Gaz purtător	N_2	N_2
Debit, ml/min	60	60
Regim programat de temperatură: temperatura iniţială, °C şi durata, min	100; 3,3	140; 3,3
Temperatura finală, °C şi durata, min.	200; 30	230; 10
Rata de încălzire, °C/min	10	10

În cazul NDFE folosind coloana cu SP 2250, atît probele cît şi etaloanele s-au analizat în soluţie 10% în acetonă. În cazul ADFE — folosind coloana cu SE 30, atît probele cît şi etaloanele s-au analizat în soluţie 10% în clorbenzen. În toate cazurile s-au injectat 2 μl soluţie de analizat, evaluările cantitative făcîndu-se prin metoda normării interne.

b. *Cromatografia pe strat subţire în fază inversă*

S-a folosit un spectrometru pentru cromatograme Opton KM-3 (Opton Fein Technik GMBH) şi plăci cromatografice tip RP-8 (Merck) cu grosime de strat 0,25 mm, cu dimensiunea de 5×10 cm.

Fazele mobile studiate au constat din acetonitril—apă—acid acetic glacial(70:29:1)şi respectiv metanol—apă—acid acetic glacial (70:29 :1).

Soluţiile standard de BzA, ADFE şi ATMB folosite au fost de concentraţie 0,1 μg/μl (solvent MeOH).

În probele brute de BzA s-a constatat doar prezenţa ADFE ca impuritate majoră. Pe placa cromatografică au fost aplicate alături de standarde de ADFE, probele brute de BzA. Cromatogramele s-au developat pe o distanţă de 9 cm, într-un vas în prealabil saturat cu amestecul de solvenţi. După developare, plăcile acestea s-au uscat în curent de aer la temperatura camerei, iar spoturile separate s-au evaluat prin densitometrie la $\lambda = 247$ nm.

Picurile cromatografice au fost înregistrate cu un integrator (Metrawat).

c. *Cromatografia de lichide de înaltă performanţă*

S-a utilizat un cromatograf Hewlett-Packard model 1084A prevăzut cu un sistem automat de injectare a probelor şi un detector cu lungime de undă fixă ($\lambda = 254$ nm). Determinarea timpilor de reţinere şi integrarea picurilor cromatografice s-a făcut cu un terminal Hewlett-Packard model 79 850. Coloana cromatografică utilizată a fost confecţionată din oţel inoxidabil cu o lungime de 25 cm şi $\varnothing = 4{,}6$ mm. Umplutura coloanei constă din LiChrosorb RP-8 cu $\varnothing$ mediu al particulelor = 5 μm (Merck). Umplerea coloanei, s-a realizat prin procedeul umplerii în suspensie.

Fazele mobile utilizate, metanolul şi acetonitrilul, au fost de puritate cromatografică tip Lichrosorb Merck, iar apa bidistilată. În toate experimentele volumul de probă injectat a fost de 5 μl.

Rezultate şi discuţii

Primele două etape din sinteza BzA au putut fi optimizate tehnologic prin folosirea cromatografiei de gaze.

Timpii de reţinere a compuşilor separaţi şi identificaţi pe cele două faze staţionare sînt prezentaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

TIMPII DE REŢINERE A INTERMEDIARILOR ŞI PRODUŞILOR SECUNDARI DE REACŢIE DIN SINTEZA BzA

Compus TR, s	SE 30	SP 2250	Obs.
*p*NCB	345	100	—
DCNB	540	220	—
ADFE'	1 000	—	separare cu rezoluţie
NDFE'	1 150	760	slabă pe SP 2250
ADFE	1 270	—	Idem
NDFE	1 370	860	

*p*NCB—*p*-nitroclorbenzen; DCNB—3,4-diclornitrobenzen; ADFE'—1,1, ox-bis-(4 amino, 3'-metil)benzen; NDFE'—1,1' ox-bis(4-nitro,3'-metil)benzen.

În cazul utilizării coloanei cu SP 2250—3% separările ADFE' de NDFE' şi ADFE de NDFE nu au fost suficient rezolvate pentru a permite utilizarea acestei coloane la separarea şi determinarea cantitativă a probelor de ADFE. Utilizarea coloanei cu SE-30—3% permite o bună separare a tuturor componentelor prezentate în tabelul 2.

Exemple tipice de separare a acestor produşi sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

Eluarea compuşilor menţionaţi, în cazul ambelor coloane folosite, se face în ordinea crescătoare a punctelor lor de fierbere. Din figurile 1 şi 2 se observă că, compuşii aminici prezintă o asimetrie a picurilor corespunzătoare.

Unele din rezultatele determinărilor cantitative efectuate pe cele două coloane, atît pentru probe brute cît şi pentru probe purificate de NDFE şi respectiv ADFE sînt prezentate în tabelul 3.

Din datele tabelului 3 şi din aspectul cromatogramelor se observă că în ambele cazuri au fost separaţi din probele brute din masa de reacţie şi 1—2 compuşi neidentificaţi.

Pentru ultima fază a procesului de sinteză şi pentru caracterizarea produsului BzA s-a apelat atît la densitometrie cît şi HPLC, aceasta deoarece cercetările efectuate pentru separarea acestuia prin gaz-cromatografie nu au dus la rezultate satisfăcătoare. În cazul ambelor coloane utilizate pentru separarea intermediarilor de sinteză, nu a fost posibilă şi eluţia din coloană a BzA.

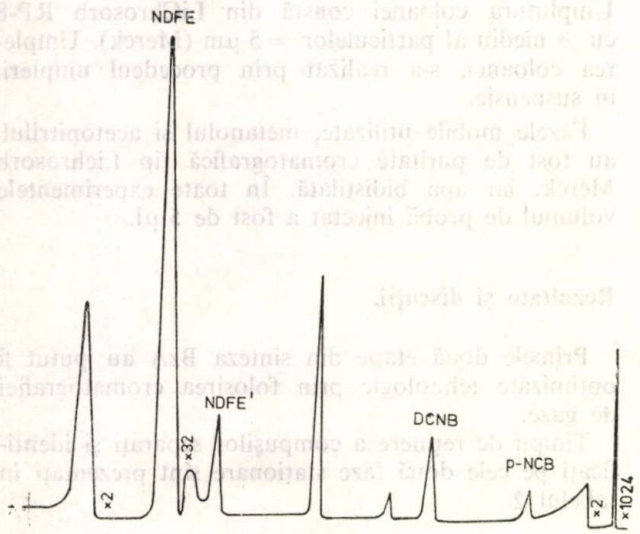


Fig. 1. Separarea NDFE prin cromatografie de gaze.

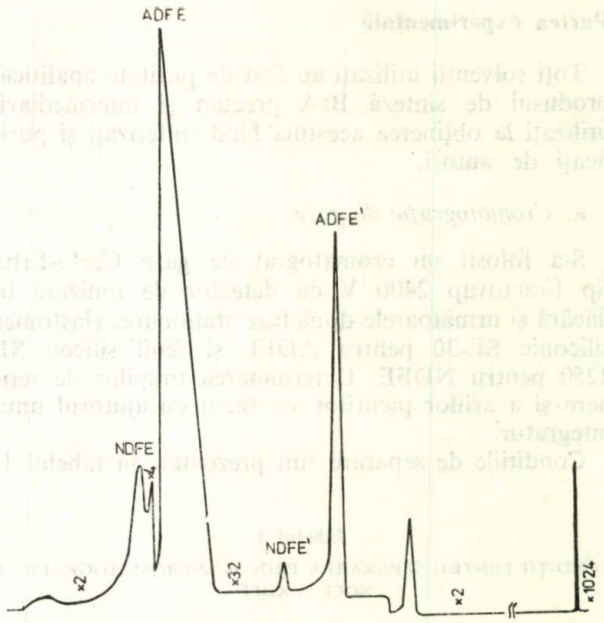


Fig. 2. Separarea ADFE prin cromatografie de gaze.

Cromatografia pe strat subţire cît şi HPLC sînt tehnici analitice mult utilizate pentru controlul purităţii medicamentelor. Unul din neajunsurile CSS, în special în cazul studiilor de stabilitate este faptul că silicagelul însuşi (faza staţionară mult utilizată în CSS) poate duce la o serie de reacţii de descompunere a substanţei medicamentoase de studiat. Aceasta constituie, desigur, o problemă serioasă în interpretarea stabilităţii medicamentului. În ultimii ani, firma Merck a început să producă plăci cromatografice modificate chimic (RPTLC). La început, astfel de plăci au fost hidrofobe, ridicînd probleme în aplicarea probelor apoase. Recent [2, 3] a fost obţinută a doua generaţie de astfel de plăci, hidrofile, pe care pot fi aplicate soluţii apoase sau fluide biologice.

Tabelul 3

ANALIZA PROBELOR DE NDFE şi ADFE

Proba	Compoziţie %						Obs.
	*p*NCB	DCNB	ADFE'	NDFE'	ADFE	NDFE	
NDFE P_1 brut	0,28	1,01	—	1,34	—	94,43	coloană cu 3% SP 2250
NDFE P_2 brut	0,22	3,05	—	1,50	—	93,24	idem
NDFE P_1 purificat	—	0,03	—	0,35	—	99,12	idem
NDFE P_2 purificat	—	0,02	—	0,25	—	99,25	idem
ADFE P_1 brut	—	—	0,51	—	95,0	2,80	coloană cu 3% SE3
ADFE P_2 brut	—	—	1,90	—	96,9	0,25	idem
ADFE P_1 purificat	—	—	0,77	—	99,10	—	idem
ADFE P_2 purificat	—	—	0,70	—	99,06	—	idem

Prin cromatografie pe strat subțire, utilizînd astfel de plăci în sistemele de solvenți acetonitril—apă sau metanol—apă (în diferite proporții) s-au reușit separări satisfăcătoare, exceptînd faptul că spotul corespunzător BzA nu era simetric.

În sistemele MeOH—H_2O—AcOH (70:29:1) sau MeCN—H_2O—AcOH (70:29:1) acest neajuns a fost înlăturat, valorile R_f ale BzA în prezența ADFE și ATMB putînd fi observate în figura 3 (I și II)

În sistemul II din figura 3, se observă o mai bună separare a BzA față de ADFE fapt ce a dus la menținerea acestui sistem în determinările cantitative; aceasta și datorită faptului că majoritatea probelor testate au fost lipsite de ATMB.

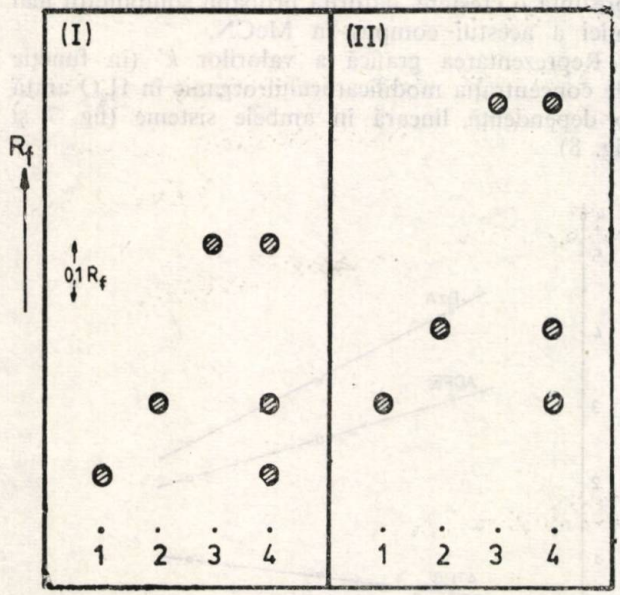


Fig. 3. Cromatogramele pe strat subțire în fază inversă ale unui amestec sintetic format din BzA, ADFE și ATMB: I: developant: MeOH—H_2O—AcOH (70:29:1); II: developant: MeCN—H_2O—AcOH (70:29:1); (în ambele cazuri s-au utilizat plăci tip RP-8). *1*) BzA; *2*) ADFE; *3*) ATMB; *4*) amestec.

Un factor important ce a dus la citiri reproductibile a constat în îndepărtarea completă a solvenților prin expunerea cromatoplăcilor la aer. Spoturile au fost stabile pentru cel puțin 24 h de la aplicare, la temperatura camerei, exceptînd cel corespunzător intermediarului ADFE, care în timp se schimbă vizibil în galben-galben maro. Prin urmare, toate determinările cantitative s-au efectuat imediat după developarea și uscarea cromatoplăcilor.

Figura 4 prezintă spectrele de absorbție a BzA, respectiv ale principalelor impurități.

Introducîndu-se ADFE și ATMB în soluții de acetonitril, ($c = 10$ μg/μl), se observă că cei trei produși prezintă maxime de absorbție puternice la $\lambda = 222$ nm și respectiv $\lambda = 279-280$ nm ($\varepsilon = 25320$) —BzA; $\lambda = 246-248$ nm ($\varepsilon = 15300$)—ADFE și $\lambda = 258-260$ nm ($\varepsilon = 8070$)—ATMB. Pentru evaluarea urmelor de ADFE din produsul brut de sinteză, toate determinările densitometrice s-au efectuat prin reflexie la $\lambda = 247$ nm.

Cromatoplăcile au fost baleiate vertical, adică în direcția developării.

Liniaritatea răspunsului s-a verificat trasînd graficele de calibrare, $C = f(A)$, pentru fiecare compus

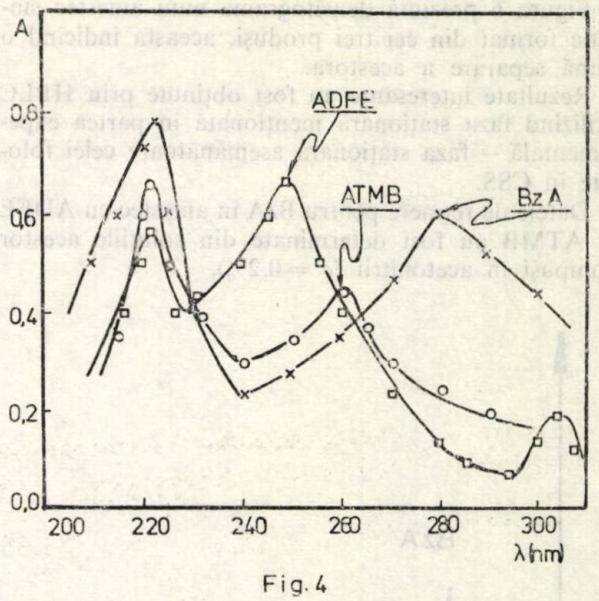


Fig. 4

Fig. 4. Spectrele de absorbție în UV ale BzA, ADFE și ATMB (solvent MeCN, $c = 10$ μg/μl)

studiat, folosind 4 diluții din soluțiile standard respective. Graficele (fig. 5) sînt liniare în domeniile de concentrație 0,2—0 8 μg/spot. Reproductibilitatea determinărilor este afectată atît de neuniformitatea plăcii cromatografice însăși cît și de neuniformitatea diferitelor plăci între ele.

Aplicînd pe aceeași placă cromatografică 4 spoturi a cîte 5 μl din fiecare soluție standard și calculînd aria picurilor respective s-au obținut următoarele deviații standard pentru cei trei compuși: BzA 0,16; ADFE 0,15; ATMB 0,33, indicînd că procedeul este suficient de precis și reproductibil.

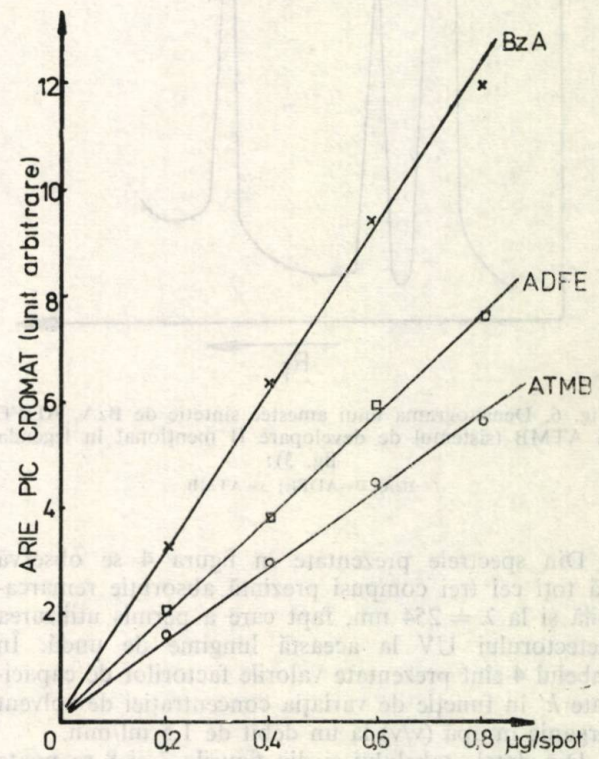


Fig. 5. Graficele de calibrare ale BzA, ADFE și ATMB obținute prin integrarea picurilor cromatografice în funcție de cantitatea aplicată pe spot.

Figura 6 prezintă densitograma unui amestec sintetic format din cei trei produşi, aceasta indicînd o bună separare a acestora.

Rezultate interesante au fost obţinute prin HPLC utilizînd faza staţionară menţionată în partea experimentală — faza staţionară asemănătoare celei folosite în CSS.

Datele de reţinere pentru BzA în amestec cu ADFE şi ATMB au fost determinate din soluţiile acestor compuşi în acetonitril ($c = 0{,}2\%$).

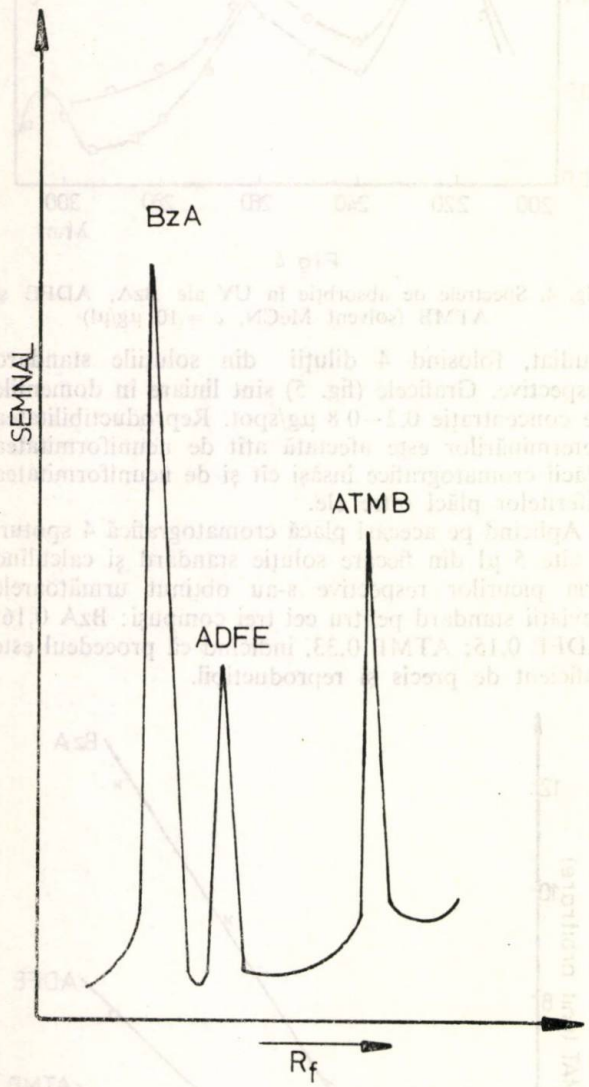


Fig. 6. Densitograma unui amestec sintetic de BzA, ADFE şi ATMB (sistemul de developare II menţionat în legenda fig. 3):
1—BzA; *2*—ADFE; *3*—ATMB.

Din spectrele prezentate în figura 4 se observă că toţi cei trei compuşi prezintă absorbţie remarcabilă şi la $\lambda = 254$ nm, fapt care a permis utilizarea detectorului UV la această lungime de undă. În tabelul 4 sînt prezentate valorile factorilor de capacitate k' în funcţie de variaţia concentraţiei de solvent organic în apă (v/v) la un debit de 1,5 ml/min.

Din datele tabelului şi din figurile 7 şi 8 se poate observa că la aceeaşi concentraţie de modificator organic în apă, valorile factorului de capacitate sînt

Tabelul 4

FACTORI DE CAPACITATE (k')

Compus	MeCN—H_2O (v/v)			MeOH—H_2O (v/v)		
	70:30	75:25	80:20	70:30	75:25	80:20
ATMB	0,56	0,75	0,95	10,5	0,76	0,47
AFFE	3,08	2,55	2,55	5,82	4,00	2,48
BzA	4,29	3,35	2,45	15,00	9,15	3,94

mai mici în sistemul acetonitril—apă, comparativ cu MeOH—H_2O. Factorii de capacitate scad în general cu mărirea concentraţiei de solvent organic, cu excepţia valorilor pentru ATMB, care în sistemul MeCN—H_2O prezintă o creştere, datorită probabil solubilităţii mai mici a acestui compus în MeCN.

Reprezentarea grafică a valorilor k' (în funcţie de concentraţia modificatorului organic în H_2O arată o dependenţă lineară în ambele sisteme (fig. 7 şi fig. 8).

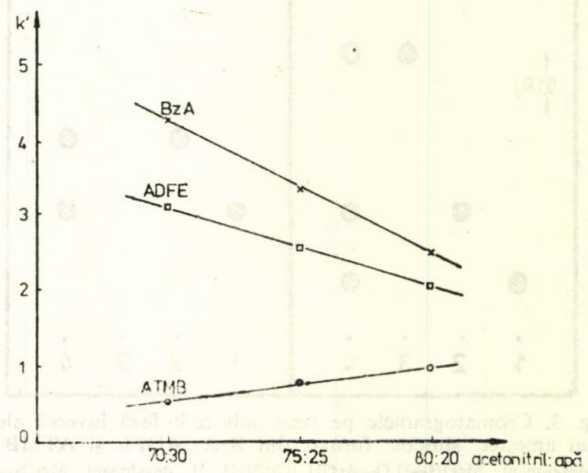


Fig. 7. Dependenţa factorilor de capacitate, k', de concentraţia de MeCN în H_2O.

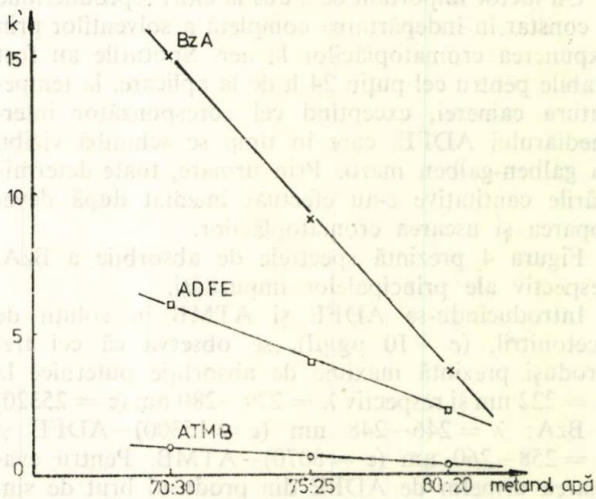


Fig. 8. Dependenţa factorilor de capacitate, k', de concentraţia de MeOH în H_2O.

În figura 9, sînt reprezentate cromatogramele obţinute în cazul separării acestor compuşi în sistemele MeCN—H_2O (*A*) şi MeOH—H_2O (*B*).

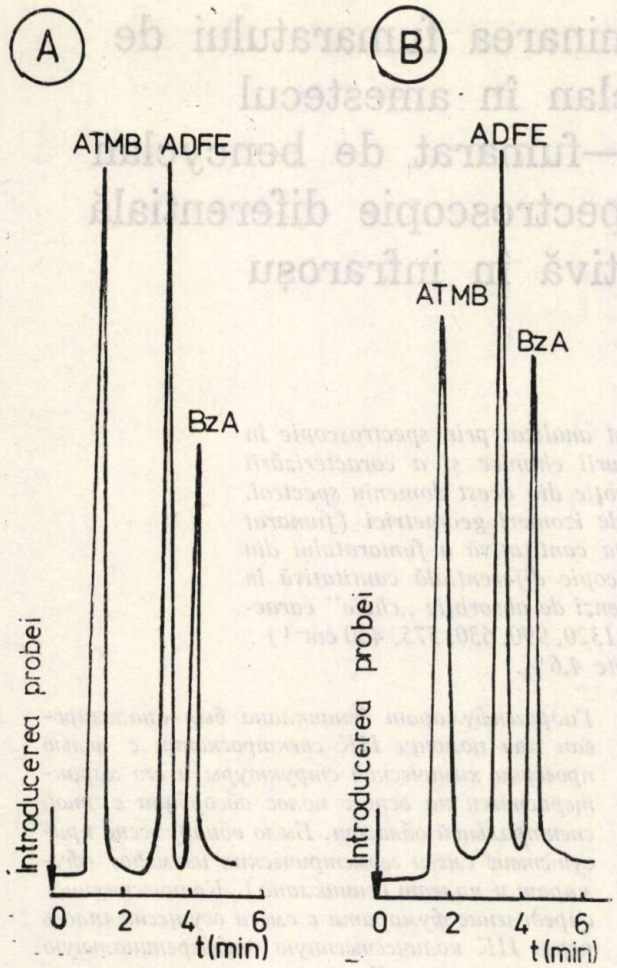


Fig. 9. Separarea BzA, ADFE şi ATMB prin HPLC la un debit al fazei mobile de 1,5 ml/min în sistemul MeCN—H_2O: 70:30 (*A*) şi MeOH—H_2O 80:20 (*B*); detector UV $\lambda = 254$ nm.

Se observă că ambele sisteme utilizate permit separarea acestor compuşi într-un timp de aproximativ 5 min.

În sistemul *B*, concentraţia de modificator organic în H_2O este mai mare (80:20) faţă de sistemul *A* (70:30). Curbele de calibrare pentru cei trei compuşi în sistemul MeCN—H_2O sînt redate în figura 10.

Răspunsul detectorului este liniar pînă la 10 μg pentru ADFE şi ATMB şi 12 μg pentru BzA, limitele de detecţie pentru primele două cazuri fiind de 50 ng iar pentru BzA 70 ng. O dependenţă asemănătoare s-a observat şi în sistemul MeOH—H_2O.

Prin această tehnică cromatografică, s-au obţinut rezultate reproductibile privind determinarea ADFE din probele brute rezultate din procesul de sinteză (tabelul 5).

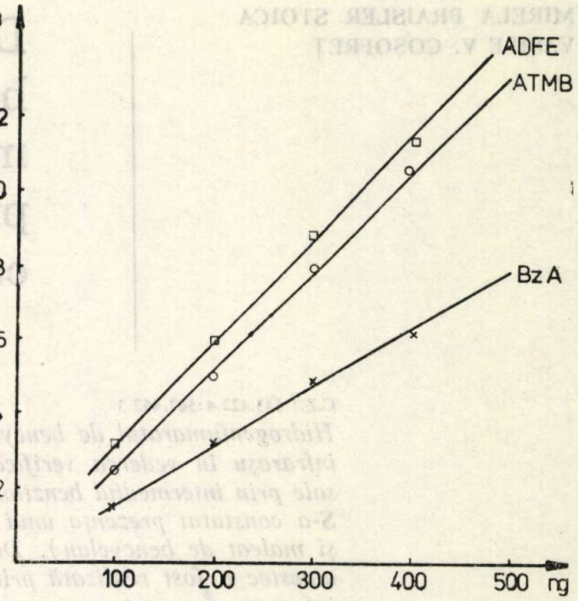


Fig. 10. Curba de calibrare pentru BzA, ATMB şi ADFE în sistemul MeCN—H_2O: (70:30, v/v); debit 1,5 ml/min, coloană lichrosorb RP-8, 5 μm, $L = 25$ cm, $\varnothing = 4{,}6$ mm;

Tabelul 5

ANALIZA PROBELOR DE BzA PRIN HPLC

Proba	Găsit, %		Obs.
	BzA	ADFE	
I	93,8	6,2	Probele nu
II	99,6	0,4	conţin
III	96,3	3,7	ATMB
IV	97,4	2,6	

Utilizarea densitometriei la determinarea ADFE din probele menţionate în tabelul 5 a dus la rezultate concordante ce cele obţinute prin HPLC.

Concluzii

Pentru caracterizarea purităţii produsului original de sinteză cu acţiune psihotropă 1,1′-oxi-bis-[3-metil, 2′-clor, -4N-benzamido(3″,-4″,-5″-trimetoxi)]benzen, precum şi a intermediarilor din sinteza acestuia s-au elaborat metode cromatografice de separare, cu înalt grad de sensibilitate.

Bibliografie

1. BOZGA, E. R., CILIANU, S., CUNESCU F., COSTEA, I. şi JEGU, C. Brevet R.S.R., nr. 85567, 1983.
2. FAUPEL, M. şi VON ARX, E., J. Chromatogr., 1981, **211**, p. 262.
3. VOLKMAN, D., J. High Resolut. Chromatogr. Commun 1981, **4**, p. 263.

Intrat în redacţie: 16.IX.1987

MIRELA PRAISLER STOICA
VASILE V. COŞOFREŢ

Determinarea fumaratului de bencyclan în amestecul maleat—fumarat de bencyclan prin spectroscopie diferenţială cantitativă în infraroşu

C.Z.: 543.422.4 :547.462.3

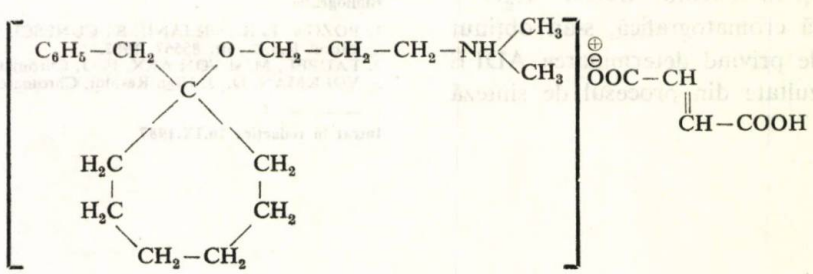
Hidrogenfumaratul de bencyclan a fost analizat prin spectroscopie în infraroşu în vederea verificării structurii chimice şi a caracterizării sale prin intermediul benzilor de absorbţie din acest domeniu spectral. S-a constatat prezenţa unui amestec de izomeri geometrici (fumarat şi maleat de bencyclan). Determinarea cantitativă a fumaratului din amestec a fost realizată prin spectroscopie diferenţială cantitativă în infraroşu. În acest scop, s-au utilizat benzi de absorbţie „cheie" caracteristice fumaratului (2990, 2660, 1410, 1320, 990, 630, 575, 430 cm^{-1}) ; deviaţia-standard a metodei propuse este 4,6%.

The bencyclan fumarate was studied by infrared spectroscopy in order to test its chemical structure and asign its characteristics with the help of the absorption bands in this spectral range. A mixture of geometrical isomers of bencyclan fumarate and bencyclan maleate was ascertained. The quantitative determination of the fumarate in the mixture was done by differential quantitative infrared spectroscopy. For this purpose, „key" absorption bands typical to the bencyclan fumarate were used (2990, 2660, 1410, 1320, 990, 575, 430 cm^{-1}) ; the standard deviation of the method is of 4.6%.

Гидрогенфумарат бенциклана был анализирован при помощи ИК спектроскопии с целью проверки химической структуры и его характеристики на основе полос абсорбции в этой спектральной области. Было обнаружено присутствие смеси геометрических изомеров (фумарат и малеат бенциклана). Количественное определение фумарата в смеси осуществлялось через ИК количественную дифференциальную спектроскопию. С этой целью применялись « ключевые » полосы абсорбции, характерные для фумарата (2990, 2660, 1410, 1320, 990, 630, 575, 430 см$^{-1}$); стандартное отклонение предложенного метода составляет 4,6%.

Studiul spectrelor în infraroşu poate aduce contribuţii importante în rezolvarea problemelor de structură chimică. Majoritatea substanţelor medicamentoase sînt de natură organică, cu molecule în general complexe, la care nu se pot calcula frecvenţele modurilor normale de vibraţie şi rotaţie. În literatura de specialitate [1] sînt citate numeroase exemple de aplicare a spectroscopiei în infraroşu la controlul medicamentelor. Ca urmare a progreselor realizate în acest domeniu, metoda spectroscopică în infraroşu a fost oficializată în diferite farmacopei pentru identificarea substanţelor medicamentoase de natură organică.

Hidrogenfumaratul de bencyclan (I) este substanţa activă a produsului farmaceutic Halidor. Acesta are o acţiune spasmolitică miotropică şi, în plus, un efect analgezic local şi vasodilatator [2]. Inhibă agregarea trombocitelor, iar antagonismul său cu serotonina poate fi o cauză a efectului benefic într-o mare varietate de condiţii vasospastice. Are o toxicitate scăzută şi se absoarbe repede în tractul gastrointestinal. Este indicat în cazul schimbărilor organice



şi funcţionale datorate condiţiilor patologice ale sistemului vascular. Se foloseşte şi în cazul creşterii fluxului sîngelui coronar, cefalee, migrenă şi angio-

Fiz. MIRELA PRAISLER STOICA şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ
Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti.

patie cerebrală pentru vasodilatație. De asemenea, are un efect benefic în cazul stărilor spastice dureroase ale tractului gastrointestinal și ale sistemului urogenital.

Partea experimentală

Spectrul în IR al hidrogenfumaratului de bencyclan (fig. 1) a fost înregistrat în vederea verificării structurii chimice și a caracterizării sale prin intermediul benzilor de absorbție din acest domeniu spectral. Practic, s-a constatat atît prezența benzii de absorbție intense de la 1 680 cm^{-1}, specifică fumaratului (izomerul *trans*-), cît și cea specifică maleatului, de la 1 705 cm^{-1} (izomerul *cis*-) [3]. Aceasta din urmă fiind foarte intensă, s-a apreciat că substanța analizată este un amestec din cei doi izomeri geometrici.

Determinarea cantitativă a fumaratului de bencyclan din amestec a fost realizată prin spectrometrie în infraroșu: prin această metodă se poate surprinde atît existența izomerilor, cît și concentrația acestora.

Concentrația fumaratului a fost determinată prin metoda benzii „cheie" [1]. Astfel, se alege o bandă de absorbție specifică substanței de dozat, neafectată de absorbții vecine. În regiunea spectrală a acestei benzi se determină absorbția unui șir de amestecuri sintetice ce conțin componentele de determinat. Se trasează curba de etalonare (absorbanță funcție de concentrație). Prin interpolare se determină apoi concentrația din probă a componentei studiate, dacă banda aleasă respectă legea Lambert-Beer (curba de etalonare să fie o dreaptă ce trece prin origine).

Pentru aceasta s-au înregistrat spectrele în infraroșu ale unui șir de amestecuri cunoscute de acid fumaric și acid maleic. S-a folosit un spectrometru Specord 75 IR cu dublu fascicul, cu o amplificare 3, temporizare 0,3. Amestecurile au fost pastilate în bromură de potasiu, în concentrație de 1mg/300 mg KBr. Timpul de măcinare în vibrator a fost de 2 min. Amestecurile au fost apoi menținute în presa hidraulică 3 min., la o presiune de 140 kP/cm^2.

Într-o analiză preliminară, s-a folosit în fasciculul compensator o pastilă din KBr. S-au decelat patru benzi de absorbție specifice: 2 660 cm^{-1} (vibrația de întindere a hidroxilului din acidul fumaric), 860 cm^{-1} (vibrația de deformare în afara planului a legăturii C—H din acidul maleic), 780 și 600 cm^{-1} (vibrații ale acidului maleic) [4, 5]. Aceste benzi, însă, nu respectă riguros legea Lambert-Beer, probabil datorită asociațiilor intermoleculare sau erorilor inerente modului de lucru.

Pentru micșorarea erorii ce afectează o curbă de etalonare s-au luat în lucru un șir de zece amestecuri cunoscute de acid fumaric și acid maleic (100; 92,7; 85,6; 71,3; 64,2; 57,0; 42,8; 28,7; 7,4% acid fumaric și, respectiv, 100% acid maleic). Pentru a mări și mai mult precizia metodei s-a determinat concentrația fumaratului pe mai multe benzi „cheie", considerîndu-se rezultatul final ca o medie a determinărilor pe fiecare bandă în parte. Eroarea finală este cu atît mai mică cu cît produsul oferă mai multe benzi „cheie".

Pentru decelarea unui număr cît mai mare de benzi de absorbție specifice fumaratului, s-a apelat la metoda diferențială. În calea fasciculului compensator s-a folosit o pastilă de acid maleic în KBr, spectrul obținut reprezentînd strict benzile caracteristice acidului fumaric din șirul de amestecuri cunoscute de izomeri sau din proba de analizat. Benzile de absorbție comune ale acidului fumaric și maleic sînt eliminate din spectru datorită compensării. Operația a fost apoi reluată cu acid fumaric în KBr în

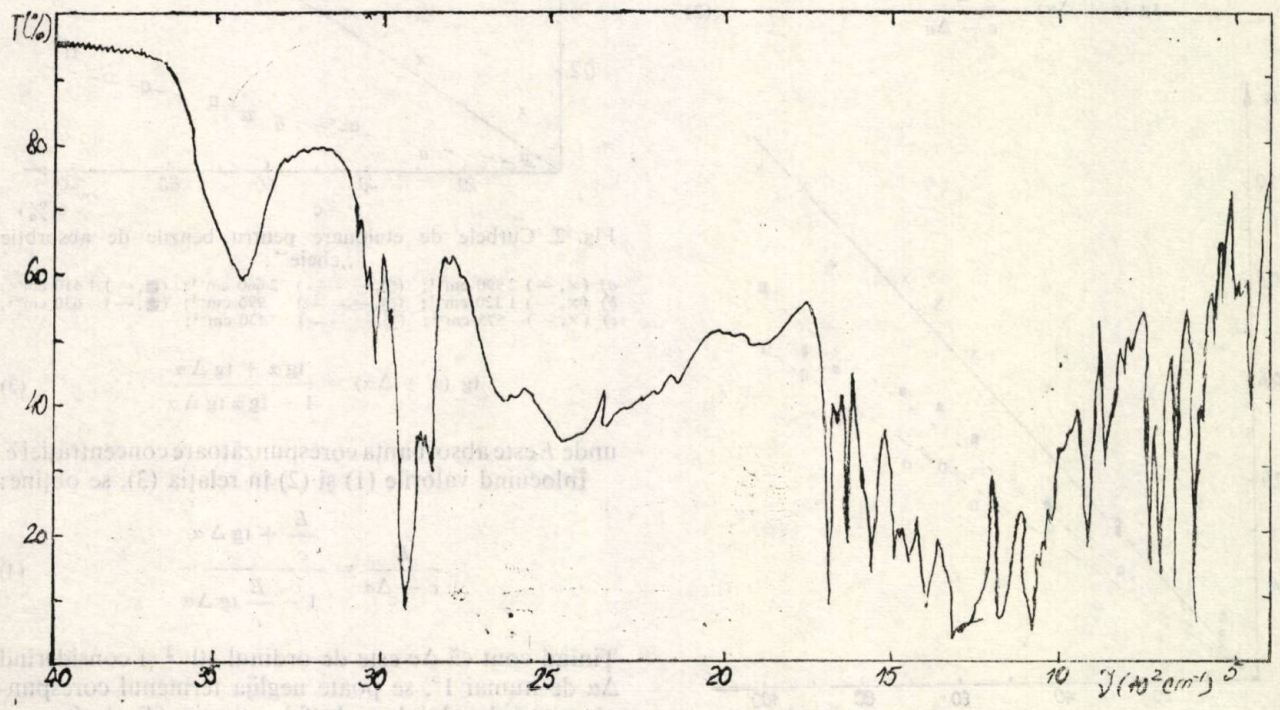


Fig. 1. Spectrul în IR al hidrogenfumaratului de bencyclan.

calea fasciculului compensator. Această metodă a permis înregistrarea unui număr de 18 benzi de absorbție caracteristice acidului fumaric și 7 ale acidului maleic.

Acest surplus de benzi, surprinse doar prin analiză diferențială, este dat de cele acoperite de absorbții vecine mai puternice ale celuilalt izomer. De asemenea, metoda diferențială redă transmisia reală caracteristică unui izomer, scăzînd din intensitatea absolută a benzii de absorbție contribuția celuilalt. Faptul că astfel s-au înregistrat benzi de absorbție corecte ca intensitate pentru fiecare izomer în parte, este subliniat de faptul că opt benzi de absorbție astfel înregistrate respectă foarte bine legea Lambert-Beer. (fig. 2*a*, *b*, *c*). Toate aceste benzi de absorbție sînt caracteristice acidului fumaric.

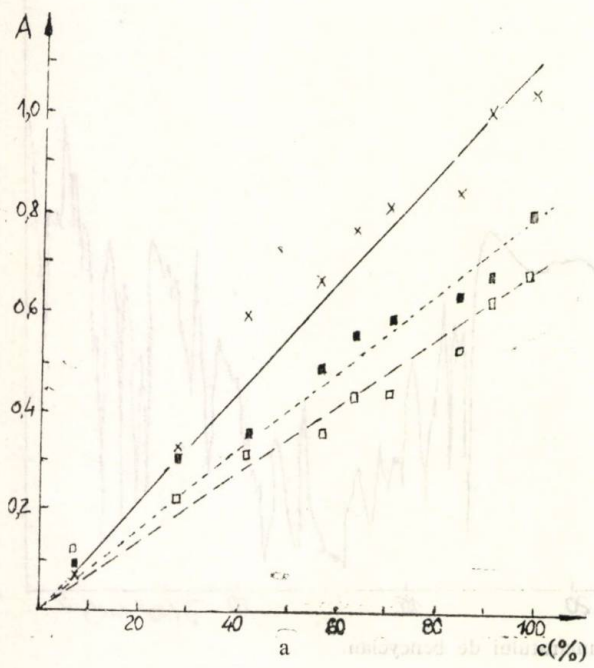
Rezultate și discuții

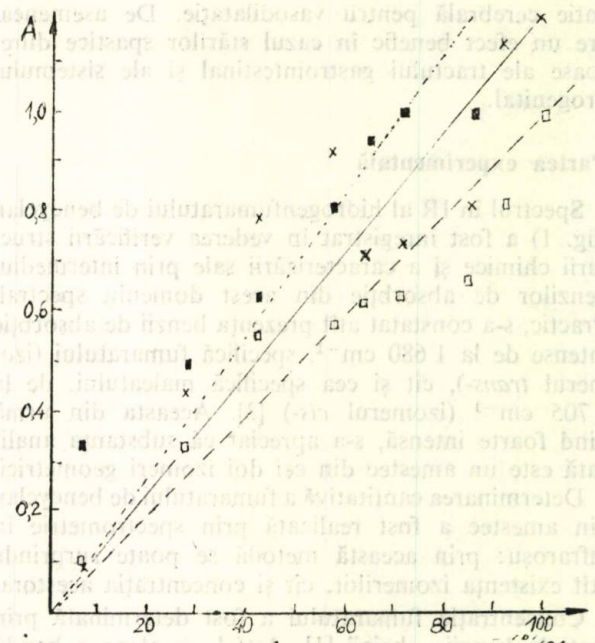
În tabelul 1 sînt prezentate datele experimentale pentru determinarea cantitativă a concentrației fumaratului de bencyclan din amestecul de izomeri geometrici, pentru două probe din șarje diferite (1 și 2). S-au ales ca benzi „cheie": 2 990 cm^{-1}, (υ_{CH} vibrație de întindere), 2 660 cm^{-1} (υ_{OH} vibrație de întindere), 1 410 cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$ vibrație de întindere simetrică a COO^{-1}), 1 320 cm^{-1} ($\upsilon_{C=C}$ vibrație de întindere simetrică), 990 cm^{-1} (δ_{CH} vibrație de deformare în afara planului), 630 cm^{-1} ($\delta_{C=O}$ vibrație de deformare asimetrică în plan), 575, 430 cm^{-1} [4, 5].

În trasarea unei curbe de etalonare, datorită dispersiei punctelor experimentale, panta acesteia poate varia (fig. 3). Astfel, dacă se presupune că dreapta experimentală de etalonare a fost trasată cu $\Delta\alpha$ diferență față de cea reală, atunci:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{E}{c} \tag{1}$$

$$\operatorname{tg}(\alpha + \Delta\alpha) = \frac{E}{c - \Delta c} \tag{2}$$





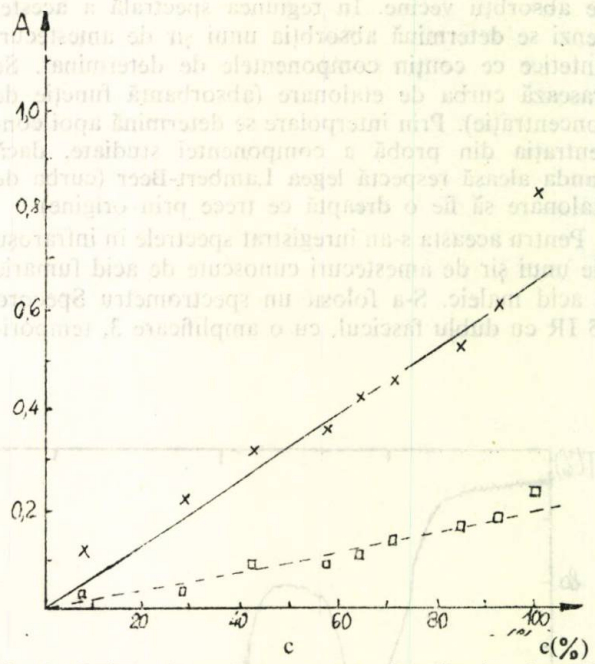


Fig. 2. Curbele de etalonare pentru benzile de absorbție „cheie":

a) (×, —) 2 990 cm^{-1}; (□, — — —) 2 660 cm^{-1}; (■, —) 1 410 cm^{-1};
b) (×, —) 1 320 cm^{-1}; (□, — — —) 990 cm^{-1}; (■, —) 630 cm^{-1};
c) (×, —) 575 cm^{-1}; (□, — — —) 430 cm^{-1};

$$\operatorname{tg}(\alpha + \Delta\alpha) = \frac{\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\Delta\alpha}{1 - \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\Delta\alpha} \tag{3}$$

unde E este absorbanța corespunzătoare concentrației c.

Înlocuind valorile (1) și (2) în relația (3), se obține:

$$\frac{E}{c - \Delta c} = \frac{\frac{E}{c} + \operatorname{tg}\Delta\alpha}{1 - \frac{E}{c}\operatorname{tg}\Delta\alpha} \tag{4}$$

Ținînd cont că Δc este de ordinul 10^{-2} și considerînd $\Delta\alpha$ de numai 1°, se poate neglija termenul corespunzător produsului lor. Astfel, ecuația (4) devine:

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA CANTITATIVĂ A CONCENTRAȚIEI FUMARATULUI DE BENCYCLAN DIN AMESTECUL DE IZOMERI GEOMETRICI, PENTRU PROBE DIN ȘARJELE 1 ȘI 2.

Frecvența benzii „cheie", cm^{-1}	Transmisia, %		Absorbția		Concentrația fumaratului, %		$\bar{c} - c_1$, %	
	1	2	1	2	1	2	1	2
2 990	24	21	0,62	0,67	53	55	—6,88	—7,63
2 660	32	31	0,49	0,50	49	50	—2,88	—2,63
1 410	22	21	0,65	0,67	46	47	+0,12	+0,37
1 320	37	35	0,43	0,45	40	41	+6,12	+6,37
9 990	47	46	0,32	0,33	46	47	+0,12	+0,37
630	40	39	0,39	0,40	49	51	—2,88	—3,63
575	50	49	0,30	0,31	46	47	+0,12	+0,37
430	87	83	0,06	0,08	40	41	+6,12	+6,37

$\bar{c}_1 = 46{,}1\%$, $\sigma_1 = 4{,}44\%$ $\bar{c}_2 = 47{,}4\%$ $\sigma_2 = 4{,}77\%$ $\bar{\sigma} = 4{,}6\%$

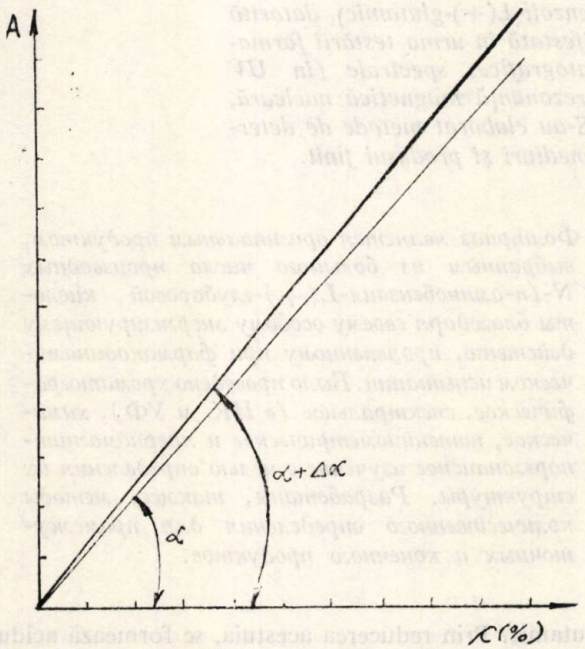


Fig. 3. Variații posibile în trasarea curbei de etalonare experimentale.

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c}{E} \operatorname{tg} \alpha \tag{5}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{(1 + \operatorname{tg}^2 \alpha) \operatorname{tg} \Delta\alpha}{\operatorname{tg} \alpha} \tag{6}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = (\operatorname{ctg}\alpha + \operatorname{tg} \alpha) \operatorname{tg} \Delta \alpha \tag{7}$$

Valorile variației relative a concentrației de determinat, pentru o serie de valori ale pantei α ale curbei de etalonare, calculate cu formula (7), sînt următoarele:

α	30°	45°	60°
$\frac{\Delta c}{c}$ (%)	3,98	3,49	3,98

De aceea, valoarea corectă a concentrației determinate prin această metodă se obține pe baza repartiției Student, care permite aprecierea unor rezultate obținute cu un număr mai mic de determinări. Pentru un număr de $n = 8$ determinări, numărul gradelor de libertate din distribuție este $f = n - 1 = 7$. Valoarea parametrului Student t, ca valorile variabilei (concentrației) să cadă în intervalul $\bar{c} - t\sigma$, $\bar{c} + t\sigma$ cu probabilitatea de 97,5%, de exemplu, este de 2,365. Deci, concentrațiile de acid fumaric în amestecul de izomeri geometrici din cele două probe de analizat sînt:

$$c_1 = \bar{c}_1 \pm t\,\sigma_1 = 46{,}1 \pm 2{,}365 \cdot 0{,}0444\% = 46{,}1 \pm 0{,}1\%$$

$$c_2 = \bar{c}_2 \pm t\,\sigma_2 = 47{,}4 \pm 2{,}365 \cdot 0{,}0477\% = 47{,}4 \pm 0{,}1\%$$

Se poate afirma, deci, că în compoziția chimică a amestecului, circa 53,9%, respectiv 52,6%, reprezintă maleatul de bencyclan (izomerul *cis*-). Ca urmare, a celor arătate reiese faptul că este absolut necesară determinarea prealabilă a purității acidului fumaric în vederea obținerii unui fumarat de bencyclan, de puritate dorită.

Concluzii

— Spectrometria în infraroșu este o metodă indicată de analiză a izomerilor geometrici, deoarece semnalizează prezența acestora și poate furniza și informații cantitative.

— Combinarea metodei diferențiale de înregistrare a benzilor de absorbție cu folosirea mai multor benzi „cheie" duce la reducerea substanțială a erorii de analiză.

— Metoda propusă impune folosirea distribuției Student în calculul erorii rezultatului final.

Bibliografie

1. BALOESCU, C. și STERESCU, M. „Metode spectrofotometrice de absorbție aplicate la controlul medicamentelor", Ed. Medicală, București, 1975.
2. * * * „Pharmaceutical Specialities for Human Use", Sixth revised edition, Medimpex, Budapest, Hungary 1980.
3. FLETT, M. ST. C., J. Chem. Soc., 1951, p. 962.
4. RAO, C.N.R. „Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, 1963.
5. SZYMANSKY, H. A. „Infrared Band Handbook" Plenum Press, New York, 1963.

Intrat în redacție: 16.IX.1987

SOFIA NEGRIȚESCU
VIRGINIA BĂNULESCU
ANCA VERNESCU
ȘTEFAN CILIANU
MIRCEA GHEORGHIU
ANA SCHIKETANZ
ION DRUȚĂ
GABRIELA RAIANU
MARIANA S. IONESCU
LILIANA MARINESCU

Studii analitice pentru caracterizarea și dozarea 2-clor-4,6-bis N(*p*-N′-benzoil-L(+) glutamic) diamino-s-triazinei (Foltriaz) și a produșilor săi intermediari

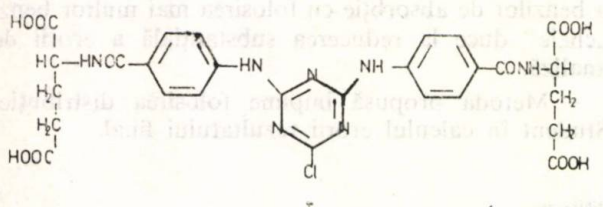
C.Z.: 543.544:547.746.5:547.872

Foltriazul este un produs original, care a fost selecționat dintr-un număr mare de derivați ai acidului N-(p-aminobenzoil-L(+)-glutamic), datorită acțiunii sale energizante marcante, manifestată în urma testării farmacodinamice. S-au efectuat studii cromatografice, spectrale (în UV și IR), chimice, potențiometrice și de rezonanță magnetică nucleară, în vederea stabilirii structurii acestora. S-au elaborat metode de determinare cantitativă pentru produșii intermediari și produsul finit.

Foltriaz is an original product selected from a large number of derivatives of N-p-aminobenzoyl-L(+)-glutamic acid. It has a strong energising action, proved by pharmacological tests. Chromatographic, spectral, chemical, potentiometric as well as NMR studies were performed in order to establish its structure. Methods of quantitative determination for Foltriaz and intermediates from its synthesis were issued.

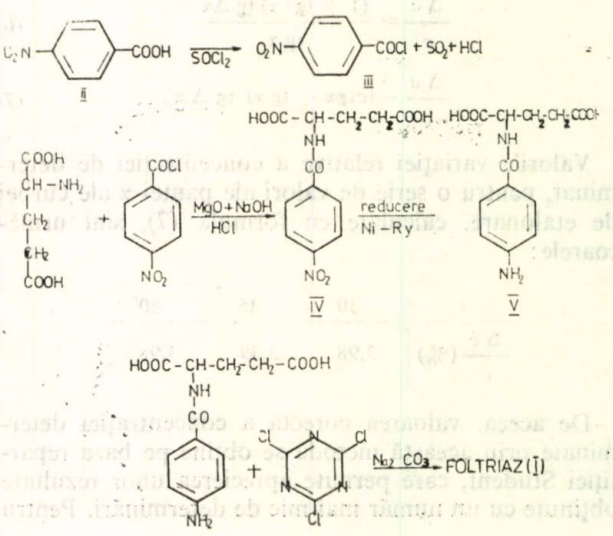
Фолтриаз является оригинальным продуктом, выбранным из большого числа производных N-(n-аминобензоил-L(+)-глубаровой кислоты благодаря своему особому энергизирующему действию, проявленному при фармакодинамическом испытании. Было проведено хроматографическое, спектральное (в ИК и УФ), химическое, потенциометрическое и ядерномагнитнорезонансное изучение с целью определения их структуры. Разработаны, также, методы количественного определения для промежуточных и конечного продуктов.

Produsul Foltriaz, 2-clor-4,6-bis N(*p*-N′-benzoil L(+)glutamic)diamino-s-triazina (I), este un produs original care a fost selecționat dintr-un număr mare de derivați ai acidului N-(*p*-aminobenzoil) L(+)glutamic, datorită acțiunii sale energizante marcante, manifestată în urma testărilor farmacodinamice efectuate:



I

Produsul a fost sintetizat prin clorurarea acidului *p*-nitrobenzoic cu clorura de tionil, cînd se formează clorura acidului *p*-nitrobenzoic care prin condensare cu acid glutamic trece în acid N-(*p*-nitrobenzoil)-L(+)-glutamic. Prin reducerea acestuia, se formează acidul N-(*p*-aminobenzoil)-L(+)-glutamic care prin condensare cu clorura de cianuril trece în Foltriaz, conform următoarelor reacții succesive:



Dr. farm. ing. SOFIA NEGRIȚESCU, farm. VIRGINIA BĂNULESCU, ing. ANCA VERNESCU, dr. ing. ȘTEFAN CILIANU, farm. GABRIELA RAIANU, dr. chim. MARIANA S. IONESCU și ing. LILIANA MARINESCU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București.
Dr. ing. MIRCEA GHEORGHIU și dr. ing. ANA SCHIKETANZ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. ION DRUȚĂ. Institutul Politehnic — Iași.

Produsul Foltriaz nu este descris în literatură, motiv pentru care atît calea de sinteză precum şi studiul analitic efectuat pe tot parcursul acesteia a constituit o problemă dificilă datorită complexităţii produşilor intermediari şi secundari rezultaţi din reacţia de sinteză.

În această lucrare, se prezintă studiile analitice efectuate în vederea optimizării procesului tehnologic de sinteză.

Rezultate şi discuţii

Primul produs studiat din punct de vedere analitic a fost clorura acidului *p*-nitrobenzoic; aceasta pentru faptul că produsul poate fi impurificat cu acidul *p*-nitrobenzoic şi acidul clorhidric [1—4]. Iniţial s-a făcut un studiu cromatografic pe strat subţire folosindu-se ca fază staţionară silicagel GF_{254} şi o serie de developanţi din care se pot cita: benzen—acetat de etil—acid formic (75:25:10), cloroform—ciclohexan—acid acetic (80:20:10); cloroform—acetonă—alcool etilic (3:2:1); cloroform—metanol (45:5); cloroform—metanol—amoniac (4:4:15) etc. În toate sistemele folosite, se obţin două spoturi aproximativ egale ca intensitate, acestea corespunzînd acidului *p*-nitrobenzoic şi clorurii acide nehidrolizate în condiţiile cromatografierii.

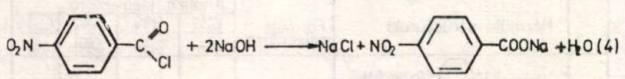
Pentru stabilirea unei metode de determinare cantitativă a I, acesta a fost în prealabil purificat şi caracterizat prin analiză elementară, obţinîndu-se un conţinut în clor de 18,83% ($t = 19{,}1$) şi azot 7,5% ($t = 7{,}54$).

Dintre metodele chimice abordate s-au aplicat mai multe variante de lucru:

a. Determinarea clorului după hidroliză alcalină prealabilă prin metoda argentimetrică.

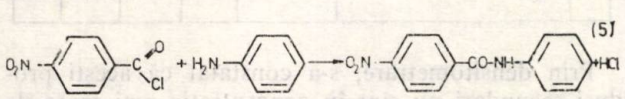
b. Hidroliza halogenurii acide în apă sau soluţii alcaline, transformarea acesteia în acidul carboxilic corespunzător şi determinarea acestuia volumetric.

Metodele experimentate nu au dat rezultate reproductibile în cazul probelor brute din sinteză, motiv pentru care s-a studiat stabilirea unei alte metode de dozare care să surprindă şi eventuala impurificare cu acid *p*-nitrobenzoic şi acidul clorhidric liber [5, 6]. Metoda se bazează pe reacţia pe care o dau clorurile acide cu hidroxid de sodiu, şi anume:



Deci, prin titrare cu NaOH un mol de halogenură acidă consumă doi moli de NaOH. În acelaşi timp, se neutralizează atît acidul organic (acidul *p*-nitrobenzoic) cît şi acidul clorhidric, eventual prezenţi în proba de analizat.

Dacă reacţia se efectuează cu anilină, se formează anilida respectivă şi se pune în libertate un mol de acid clorhidric:



Un mol de halogenură acidă consumă un mol de NaOH, întrucît anilida manifestă caracter neutru. Din cele două titrări şi din titrarea clorului după saponificare se calculează conţinutul în halogenură acidă, în acid organic liber şi HCl rezidual.

Aplicînd această metodă, s-au întîmpinat dificultăţi din cauză că virajul indicatorului în prezenţa anilinei nu este clar.

Metoda aplicată în final se bazează pe acelaşi principiu cu diferenţa că se adaugă o cantitate mare de indicator şi se introduce o cantitate de dimetilformamidă care solubilizează amestecul şi face posibilă titrarea, fapt nemenţionat în literatură. Eroarea metodei este de ±2%, aşa cum reiese din datele tabelului 1.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII CLORURII ACIDULUI *p*-NITROBENZOIC

Nr. crt.	Luat, g	Găsit, g	Găsit, %	Calculul statistic
1	0,6000	0,5880	98,0	$\overline{X} = 99{,}7$
2	0,6000	0,5958	99,3	$S^2 = 5{,}19$
3	0,6000	0,6060	101,0	$S_{\overline{X}} = 0{,}51$
4	0,6000	0,6000	100,0	$p = 95\%$ $tp = 2{,}78$ $= tp \cdot S_{\overline{X}} = 1{,}417$
5	0,6000	0,6018	100,3	$A = 99{,}7 \pm 1{,}41$

Rezultatele obţinute pe un total de 15 şarje brute au dus la valori cuprinse între 95—99%.

Următorii produşi au fost studiaţi din punct de vedere analitic: acidul N-(*p*-nitrobenzoil)-L(+)glutamic) (APNBG, IV), rezultat prin condensarea acidului *p*-nitrobenzoic cu acid glutamic şi produsul rezultat prin reducerea acestuia, acidul N-(*p*-aminobenzoil)-L(+)glutamic) (APABG, V).

Datele din literatura de specialitate se referă doar la aspecte privind sinteza [7—9], motiv pentru care a fost necesar să se efectueze un studiu analitic care să urmărească produşii principali şi secundari de reacţie.

Produşii în stare pură, special preparaţi, au fost caracterizaţi prin analiza elementară. Puritatea produşilor a fost verificată prin cromatografie pe strat subţire, utilizînd ca fază staţionară silicagel GF_{254} sau Al_2O_3, iar ca solvenţi diferite sisteme indicate în literatură pentru substanţe asemănătoare [10—14], fără a se obţine rezultate satisfăcătoare. În urma studiului prin cromatografie pe strat subţire efectuat pentru caracterizarea purităţii produsului finit, s-a găsit că sistemul cel mai adecvat şi pentru aceşti intermediari este cloroform-metanol-amoniac (40:40:15), cînd se obţin următoarele valori R_f: 0,44 pentru APABG şi 0,60 pentru APNBG. Alături de produşii principali de reacţie, se mai obţin încă două spoturi de intensitate scăzută, care sînt îndepărtate prin purificare.

Pentru urmărirea fazei de reducere, s-a efectuat un studiu în UV pentru a se stabili o metodă rapidă şi precisă de determinare a APNBG şi APABG în prezenţă, oferind o cale de control operativ şi de studiu cinetic al procesului.

În acest scop, s-au preparat soluţii etalon de concentraţie 10^{-3}M de APNBG şi respectiv APABG prin dizolvarea cantităţilor corespunzătoare de substanţă în 200 ml alcool etilic şi diluare la 1 000 ml cu HCl 0,1N. Amestecuri din cele două soluţii, în rapoarte diferite, au fost apoi spectrofotometrate, obţinîndu-se spectre de absorbţie ca cele prezentate în figura 1.

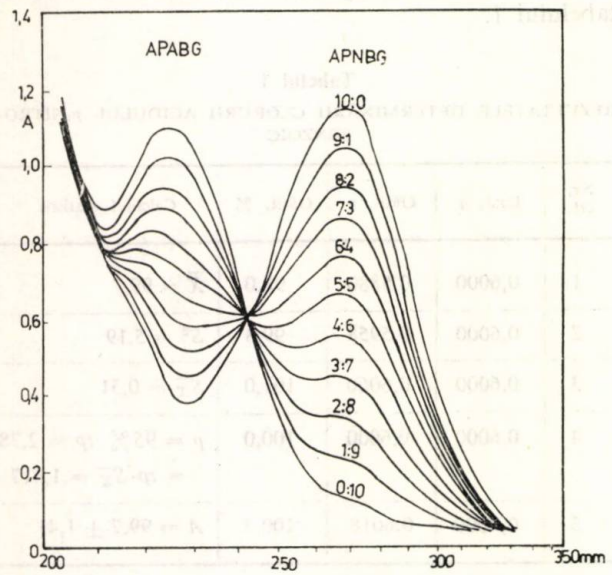


Fig. 1. Spectrele de absorbţie în UV ale diferitelor amestecuri de APNBG şi APABG (raportul concentraţiilor este indicat în figură).

După cum se vede din spectrele din figura 1, APNBG prezintă în mediul acid utilizat o absorbţie puternică la $\lambda = 267$ nm. La această lungime de undă, soluţia acidă de APABG absoarbe foarte puţin, spre deosebire de cazul soluţiilor neutre şi alcaline. Se constată că amestecurile de APNBG şi APABG prezintă în UV un punct izosbestic la $\lambda = 240$ nm, ceea ce atestă că maximul de absorbţie al APNBG nu este afectat de prezenţa APABG. Legea Lambert-Beer este respectată pentru ambii produşi separaţi şi pentru amestecul lor.

S-au determinat concentraţiile componentelor amestecului prin metoda primei derivate a spectrului în UV realizată prin utilizarea unui calculator CORAL (rezultatele analitice vor fi publicate ulterior).

În final, pentru produsul APNBG s-a stabilit o metodă volumetrică de neutralizare a funcţiilor —COOH din moleculă prin titrare cu soluţie NaOH 0,1N, iar pentru APABG o metodă de titrare amperometrică a funcţiunii $-NH_2$ cu soluţie $NaNO_2$ 0,1 N folosind doi electrozi de platină.

Metodele sînt simple, rapide şi precise, eroarea relativă nedepăşind $\pm 1\%$.

Studiul analitic efectuat pentru produsul finit 2-clor-4,6-bis-N(*p*-N'-benzoil L(+)glutamic)diamino-s-triazină (Foltriaz) s-a axat în primul rînd asupra confirmării structurii propuse, stabilirii purităţii acestuia şi întocmirii fişei analitice de calitate.

S-au efectuat studii spectrale în IR, UV, RMN, cromatografie pe strat subţire şi analiză funcţională, pe produs caracterizat în prealabil prin analiză elementară.

Prin studiul cromatografic efectuat, s-a urmărit să se separe produşii intermediari şi secundari de reacţie care însoţeau diversele şarje brute. Din toate sistemele de solvenţi experimentate s-a constatat că sistemul cloroform—metanol—amoniac concentrat (40:40:15; v/v) conduce la rezultate bune obţinîndu-se pentru Foltriaz valoarea $R_f = 0,25$ (fig. 2).

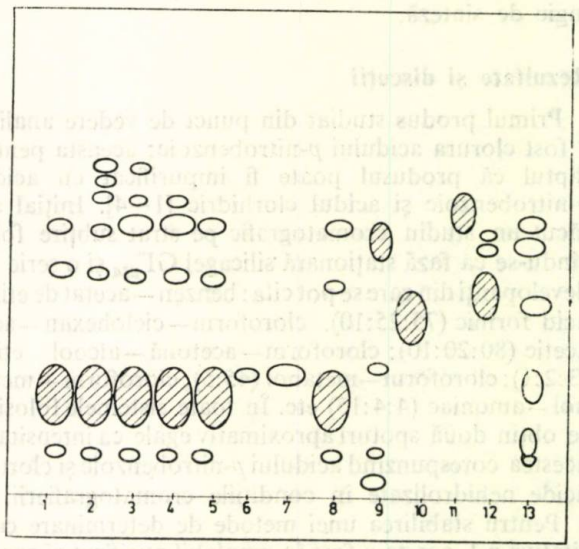
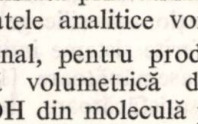
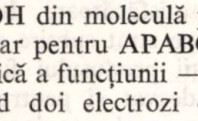
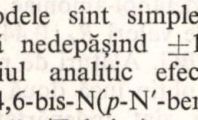


Fig. 2. Aspectul cromatogramei pe strat subţire: *6, 7* — Foltriaz etalon (1 şi 2 μg/spot); *1, 2, 3, 4, 5, 8* — probe brute de Foltriaz; *9* — derivat monosubstituit; *10* — APABG; *11* — APNBG; *12* — produs de hidroliză; *13* — ape de spălare.

După cum reiese din figura 2, produsul Foltriaz prezintă, în funcţie de gradul de purificare, încă două spoturi de valori $R_f = 0,50$ şi 0,40 şi unul în apropiere de linia de start la $R_f = 0,1$. Spotul de la $R_f = 0,5$ corespunde derivatului monosubstituit (VI în tabelul 2) iar cel de la $R_f = 0,4$ produsului de hidroliză al derivatului monosubstituit (VII, tabelul 2) produşi cu proprietăţi foarte asemănătoare cu ale Foltriazului motiv pentru care se îndepărtează foarte greu la purificare (tabelul 2).

Tabelul 2

	Formula structurală	Formula moleculară	Analiza elementară C % calc / găsit	H % calc / găsit	N % calc / găsit	Cl % calc / găsit
I		$C_{27}H_{28}O_9N_7Cl$	50,35 / 50,3	4,06 / 4,03	15,23 / 15,2	5,43 / 5,4
VI		$C_{15}H_{13}O_5N_5Cl_2$	43,49 / 43,4	3,16 / 3,1	16,9 / 16,71	17,2 / 17,0
VII		$C_{15}H_{14}O_6N_5Cl$	45,52 / 45,2	3,56 / 3,5	17,69 / 17,59	8,95 / 8,83

Prin densitometrare, s-a constatat că aceşti produşi secundari nu sînt în concentraţie mai mare de 1%. În urma purificării ulterioare, s-a obţinut un produs de o puritate avansată, care prezintă următoarele proprietăţi fizico-chimice: pulbere de culoare albă, cu nuanţă slab roz, practic insolubilă în apă, alcool, acetonă, solubilă în amestec acetonă-apă

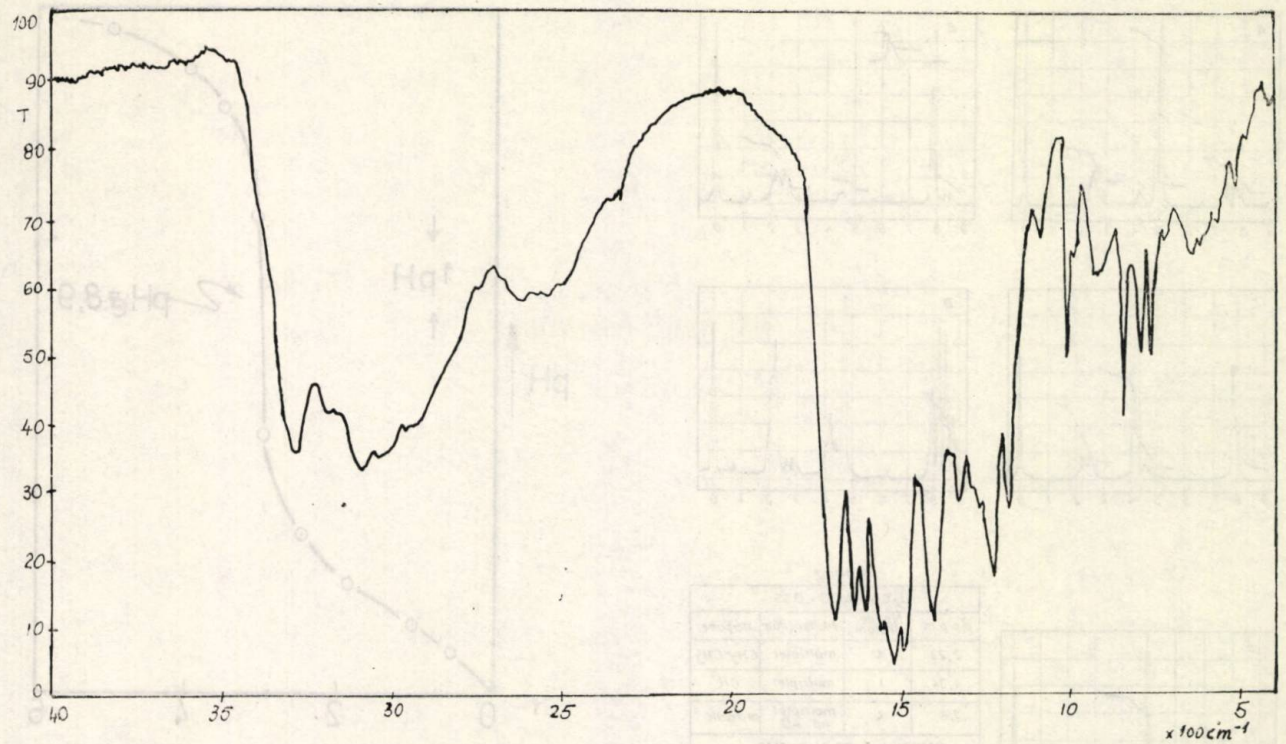


Fig. 3 Spectrul de absorbţie în IR al Foltriazului.

(3:1) sau alcool etilic apă (3:1), prin încălzire la 50—60°C, solubilă în soluţie de NaOH 0,1N, $[\alpha]_D^{20} = 33,5$ (C = 4% în NaOH 1N) cu punct de topire ~ 204°C.

Spectrul în IR al produsului Foltriaz (fig. 3) s-a efectuat cu un spectrofotometru Spekord 75 IR prin dispersie în bromură de potasiu şi s-a constatat că prezintă un spectru caracteristic, care confirmă structura acestuia prin următoarele benzi: la 3280—3080 cm^{-1} vibraţiile de valenţă ale grupărilor NH şi OH precum şi υ_{as} corespunzătoare CH_2 şi CH; la 1 695 cm^{-1} υ_{COOH}; la 1 635 υ_{NH-CO}; la 1500 şi 1605 cm^{-1} vibraţii care confirmă caracterul aromatic al produsului; la 1 525 cm^{-1} vibraţia de deformare a grupării aminice asociată cu vibraţia de valenţă a grupării CN; la 1 560—1 410 cm^{-1} vibraţii de valenţă caracteristice nucleului triazinic simetric, la 800—850 cm^{-1} vibraţii datorate triazinei substituite; la 760 cm^{-1} vibraţii datorite existenţei celor patru atomi de hidrogen adiacenţi, precum şi atomului de clor.

În UV produsul prezintă în amestec etanol-apă (3:1) un spectru caracteristic cu trei benzi de absorbţie la $\lambda = 216,5$ nm ($\varepsilon = 38\,500$), $\lambda = 290$ nm ($\varepsilon = 45\,725$) şi la $\lambda = 305$ nm ($\varepsilon = 49900$) (fig. 4).

În NaOH 0,1N produsul Foltriaz prezintă un singur maxim de absorbţie la $\lambda = 297—305$ nm ($\varepsilon = 45.080$).

Spectrul $^1H—RMN$ al Foltriazului (fig. 5) s-a efectuat pe un aparat Varian- EM 360 L. Probele au fost dizolvate în apă deuterată şi hidroxid de sodiu deutrat folosind ca standard intern sarea de sodiu a acidului 2-dimetil-2-silapentan-5-sulfonic (DSS) (fig. 5 *A*).

S-au obţinut următoarele semnale caracterizate prin deplasări chimice (δ, p.p.m.): $CH_2—CH_2 = 2,23$ p.p.m., multiplet pentru protonii, 4H; CH = 4,34 p.p.m. multiplet un proton, 1H; nucleul aromatic = 7,6 p.p.m., semnal de tip AB, patru protoni, 4H. Din integralele acestor semnale rezultă că numărul de protoni pentru fiecare semnal confirmă structura dată. Datorită solventului utilizat nu se poate afirma nimic despre semnalele date de grupele NH şi COOH.

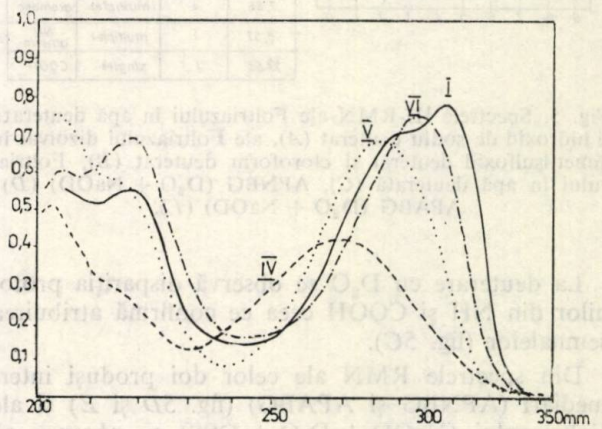
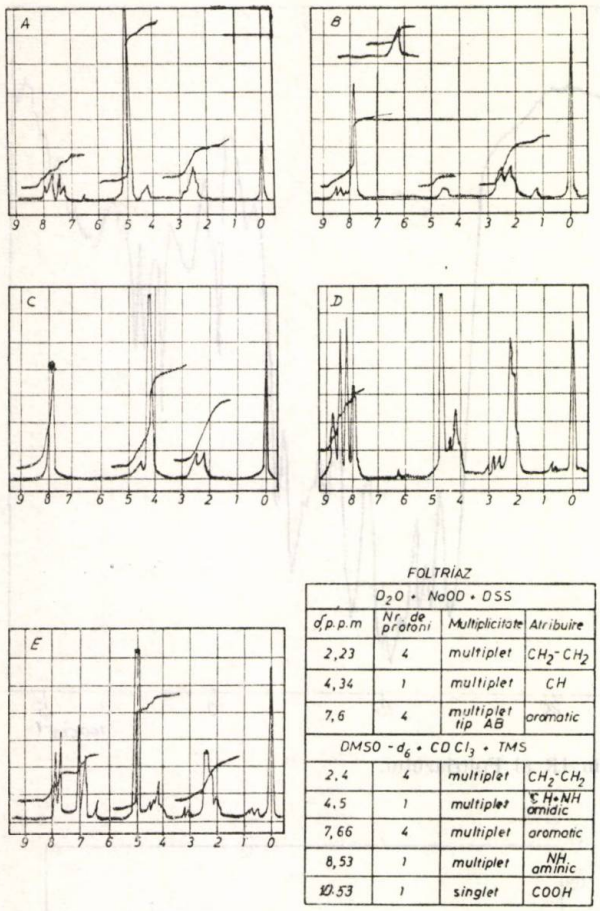


Fig. 4. Spectrele în UV ale Foltriaz (I), derivat monosubstituit (VI), APABG (V), APNBG (IV), (C = 0,001% în etanol-apă (3:1).

Prin metoda dublei rezonanţe, iradierea protonilor de tip $CH_2—CH_2$ la $\delta = 2,23$ p.p.m., semnalul de triplet al protonilor CH de la $\delta = 4,34$ p.p.m., este transformat într-un singlet.

Probele au fost dizolvate în dimetilsulfoxid deuterat şi cloroform deuterat folosind ca standard intern tetrametilsilan (TMS) (fig. 5*B*). S-au obţinut următoarele semnale caracterizate prin deplasările chimice (δ p.p.m.): $CH_2—CH_2 = 2,4$ p.p.m. multiplet; CH—NH (amidă) = 4,5 p.p.m., multiplet; nucleul aromatic = 7,86 p.p.m., multiplet, NH (amina) = 8,53 p.p.m., multiplet; COOH = 10,55 p.p.m., singlet.



FOLTRIAZ

D_2O + NaOD + DSS			
δ p.p.m	Nr. de protoni	Multiplicitate	Atribuire
2,23	4	multiplet	CH_2-CH_2
4,34	1	multiplet	CH
7,6	4	multiplet tip AB	aromatic
DMSO - d_6 + $CDCl_3$ + TMS			
2,4	4	multiplet	CH_2-CH_2
4,5	1	multiplet	Σ H-NH amidic
7,66	4	multiplet	aromatic
8,53	1	multiplet	NH aminic
10,53	1	singlet	COOH

Fig. 5. Spectrele ^{1}H-RMN ale Foltriazului în apă deuterată şi hidroxid de sodiu deuterat (*A*), ale Foltriazului dizolvat în dimetilsulfoxid deuterat şi cloroform deuterat (*B*), Foltriazului în apă deuterată (*C*), APNBG (D_2O + NaOD) (*D*); APABG (D_2O + NaOD) (*E*).

La deuterare cu D_2O se observă dispariţia protonilor din NH şi COOH ceea ce confirmă atribuirea semnalelor (fig. 5*C*).

Din spectrele RMN ale celor doi produşi intermediari (APNBG şi APABG) (fig. 5*D* şi *E*) şi ale Foltriazului (NaOD + D_2O + DSS) se observă că semnalul protonilor aromatici din Foltriaz ($\delta = 7{,}6$ p.p.m.) se situează între semnalul protonilor aromatici ai APABG ($\delta = 7{,}4$ p.p.m.) şi ai APNBG ($\delta = 8{,}1$ p.p.m.).

Pentru determinarea cantitativă a produsului Foltriaz s-a elaborat o metodă volumetrică de titrare a funcţiilor acide cu soluţie de NaOH 0,1N (indicator fenolftaleină, solvent acetonă—apă (3:1).

De asemenea, s-a stabilit o metodă de titrare potenţiometrică folosind un ansamblu automat de titrare alcătuit din autobiureta ABU 12, titratorul TTT2, înregistratorul SBR 2C (Radimeter) şi sistemul de electrozi sticlă-calomel (tip G 202 şi K 401 Radiometer). Ca titrant s-a folosit soluţie de hidroxid de sodiu 0,1N iar ca solvent amestecul acetonă—apă (3:1). O curbă de titrare potenţiometrică este redată în figura 6. Metoda stabilită este simplă şi rapidă, rezultatele obţinute fiind reproductibile şi în concordanţă cu metoda de titrare acido-bazică vizuală, eroarea relativă a celor două metode nedepăşind 1%.

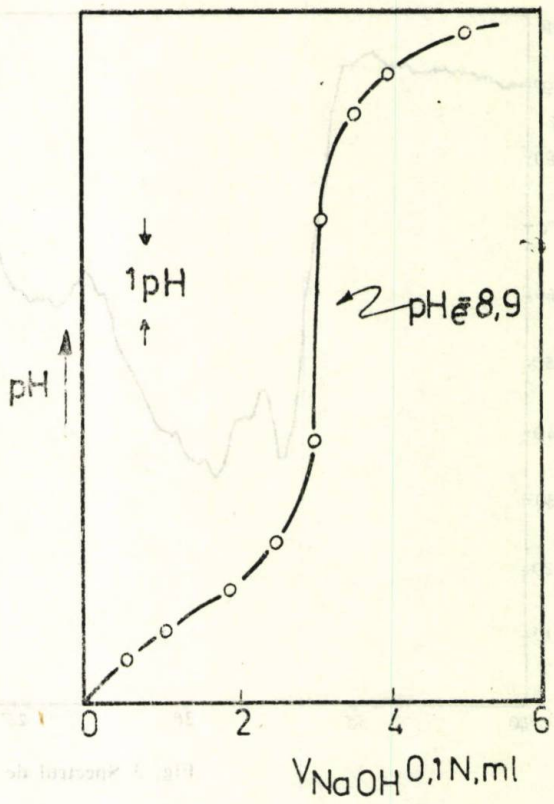


Fig. 6. Curba de titrare potenţiometrică a Foltriazului.

Metode de determinare cantitativă a intermediarilor şi produsului finit

1. *Determinarea clorurii acidului p-nitrobenzoic în prezenţa acidului p-nitrobenzoic şi acidului clorhidric*

0,6000 g substanţă se dizolvă în 50 ml dioxan (neutralizat) la balon cotat (soluţia *A*).

a. *Aciditate totală:* într-un flacon conic, uscat, de 300 ml cu dop uns cu siliconă, se pipetează 15 ml soluţie *A* şi 15 ml apă.

Se închide bine flaconul, se agită uşor apoi se lasă în repaos 30 min. Se titrează cu soluţie NaOH 0,1N pînă la coloraţie albastră, folosind ca indicator 2 ml albastru de bromtimol C = 0,1%. Volumul de NaOH, 0,1N se notează cu V.

b. *Clorura acidă şi aciditate liberă:* într-un flacon de 250 ml pregătit în acelaşi mod ca la determinarea anterioară, se introduc 2 ml anilină, proaspăt distilată (183—184°C). Se pipetează 15 ml probă şi se agită uşor apoi se lasă în repaus 30 min. Se adaugă 30 ml dimetilformamidă în prealabil neutralizată, spălînd cu atenţie şi se titrează cu NaOH 0,1N pînă la coloraţie albastră, folosind ca indicator 2 ml albastru de bromtimol 0,1%. Volumul de NaOH 0,1N folosit la această determinare se notează cu V_2.

Pentru calculul conţinutului procentual de clorură acidă se foloseşte formula:

$$\% \text{ clorură acidului } p\text{-nitrobenzoic} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0{,}018557 \cdot 50}{15 \cdot G} \cdot 100$$

unde:

V_1 este volumul de titrant utilizat la determinarea *a*, ml;
V_2 — volumul de titrant utilizat la determinarea *b*, ml;
f — factorul soluției de NaOH 0,1N;
0,018557 — echivalentul cloruiii acidului *p*-nitrobenzoic pentru 1 ml NaOH 0,1N;
G — cantitatea de probă luată în lucru, g.

2. *Determinarea acidului N-(p-nitrobenzoil —L(+) glutamic)*

0,2000 g substanță se dizolvă în 100 ml apă într-un flacon conic prin ușoară încălzire. După răcire se adaugă un amestec de indicatori format din 0,2 ml albastru de timol (C = 0,1%) și 1 ml roșu de fenol (C = 0,02%).

Se titrează cu soluție de NaOH, 0,1N pînă la coloratie violetă.

1 ml NaOH 0,1N corespunde la 0,0148g $C_{12}H_{12}O_2N_2$.

3. *Determinarea N-(p-aminobenzoil—L(+)-glutamic)*

a. 0,3000 g substanță se dizolvă în 10 ml acid clorhidric N, se adaugă 10 ml apă, 1 g bromură de potasiu și se răcește la aproximativ 5°C. Se titrează cu soluție de azotit de sodiu 0,1N (indicator hîrtie iod amidonată) sau amperometric folosind doi electrozi de platină, iar ca aparatură un polarograf.

1 ml $NaNO_2$ 0,1N corespunde la 0,0266 g $C_{12}H_{14}O_5N$

b. 0,2000 g substanță se dizolvă în 100 ml apă prin ușoară încălzire. După răcire, se adaugă un amestec de indicatori format din 0,2 ml albastru de timol și 1 ml roșu de fenol. Se titrează cu NaOH, 0,1N pînă la coloratie violet.

1 ml NaOH 0,1N corespunde la 0,0133 g $C_{12}H_{14}O_5N_2$.

4. *Titrarea potențiometrică a produsului Foltriaz*

0,2000 g substanță se dizolvă în 30 ml amestec acetonă—apă (3:1). Se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1N folosind sistemul de electrozi sticlă—calomel. Separat se face o probă martor.

Pentru calcul se utilizează relația:

$$\% \text{ Foltriaz (g/g)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot f \cdot 0{,}0161}{G} \cdot 100$$

unde:

V_1 este volumul de titrant utilizat la proba martor, ml
V_2 — volumul de titrant utilizat pentru probă, ml
f — factorul soluției NaOH 0,1N
0,0161 — echivalentul Foltriazului pentru 1 ml NaOH 0,1N
G — cantitatea de probă luată în lucru, g.

Concluzii

În urma studiului analitic efectuat prin spectrofotometrie în UV, IR, RMN, cromatografie pe strat subțire și prin metode chimice, s-a confirmat structura produsului Foltriaz medicament original cu acțiune energizantă marcantă.

Prin studiile efectuate pe produșii intermediari și secundari de reacție s-a urmărit să se elaboreze metode analitice care să surprindă eventuala impurificare a probelor cu aceștia în vederea obținerii unui produs de calitate corespunzător.

Metodele stabilite pe tot parcursul sintezei sînt simple, precise și rapide, fiind aplicate la optimizarea parametrilor de lucru în sinteza Foltriazului.

În privința produsului finit, s-au efectuat studii analitice, detaliate în vederea obținerii unui produs de o puritate corespunzătoare unui medicament, acesta corespunzînd unui conținut minim de 99%.

Bibliografie

1. YOSHIDE, S., IMAKI, R, și AGAGIS, L, Pharm. Soc. Japan **69**, 1949, p. 457; C.A. 44, 1950 p. 3442 b.
2. KING, F. E. și ASCHESON, R. M., J. Chem. Soc., 1949 p. 1401; C.A. **44**, 1950, 5019 i.
3. BITTER, B., Brevet Elveția **44**, 1961, p. 812.
4. SWAIN, C. și BROWN J., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 2538.
5. HOUBEN, W. „Metoden der Organischen Chemie," Band II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1953, p. 234.
6. ALBERT, F, BÂRBULESCU N., HOLSZKY, C., și GREFF., C., Analiza chimică organică, Ed. Tehnică, București, 1970, p. 319.
7. SATO, H., și FUKUSHIMA S., J. Chem. Japan. Pure Chem. Soc. **71**, 1950 p. 307 CA. **47**, 1951, p. 7127.
8. LANGER, G., Brevet S.U.A. **2**, 629.733/31. VII. 1948; David J., Weisblat B.J. Chem. Zentr. 1955 p. 879.
9. WYSTRACH, V. P., și KEISER, P.W.J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 5915.
10. PRAT, J., și FORESTIER, H., Mem. Pondres, **45**, 1963, p. 215, C.A. **64**, 1966 p. 1329 c.
11. SHIZUNOBU, H, Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, 1965, p. 2510; C.A. 65, 1966 p. 6278 h.
12. NIU, O., N, Farmatsiya, **23**, 1973 p. 17, CA **79**, 1973, 97037 j.
13. KOTSKA, K., și ZYNER, E., Chem. Anal (Warsaw), **25**, 1980, p. 61.
14. DANCIU, V., SILBERG, I. A., și ONICIU, L., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 3, 1985 p. 243.
15. KATRITZKY, A. R., Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, **II**. Academic Press — New-York, London, 1963, p. 293.

Intrat în redacție: 16.IX.1987

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A 1,1-DIOXIDULUI 1,2-BENZIZOTIAZOL-3(2H)-ONEI

Brevet R.S.R. nr. 89637

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 1,1-dioxidului 1,2-benzizotiazol-3(2H)-onei, intermediar în obținerea zaharinei sodice, prin ciclizarea cu amoniac a sulfoclorurii benzoatului de metil, neutralizare și spălare.

Conform procedeului descris, se diazotează esterul metilic al acidului antranilic, la 0—10°C, prin tratare cu azotit de sodiu și acid clorhidric în raport molar ester: acid clorhidric de 1:5, după care sarea de diazoniu se transformă în sulfoclorură, prin barbotare de bioxid de sulf, la 30°C, în prezența sulfatului de cupru și apoi barbotare de clor la 35°C, orto-sulfoclorura benzoatului de metil obținută, fiind separată prin extracție în toluen și supusă ciclizării.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se obține direct produsul fără separare de intermediari;

— se obține o puritate avansată și un randament de 72% față de esterul metilic al acidului antranilic;

— nu necesită materii prime complicate și nici nu intervin reacții cu formare de izomeri, ceea ce ar scădea randamentul global.

Dosar nr. 115825 Int. Cl.[3]: Co7D275/04
Data înregistrării: 01.10.84 Titular: Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm", București.
Data publicării: 30.05.86

MARIANA S. IONESCU
HILDEGARD SCUREI
VIORICA TAMAŞ
ANTOANETA VOICULESCU
GHEORGHE E. BAIULESCU
VASILE V. COŞOFREŢ

Determinarea principiilor active dintr-un nou produs farmaceutic utilizînd metoda densitometrică, corelată cu tehnica senzorilor electrochimici cu membrană

C.Z.: 615.7:543.257

Se descrie o metodă densitometrică de determinare a principiilor active (xilină, razebil şi, respectiv, voltaren) dintr-un nou produs farmaceutic utilizat în stomatologie. Separarea cromatografică s-a realizat pe silicagel GF_{254} în sistemul de solvenţi benzen—metanol — acid acetic (85 :10 :1). Metoda densitometrică s-a corelat satisfăcător cu tehnica senzorilor electrochimici cu membrană. În acest scop, s-a utilizat un senzor I^- -selectiv comercial pentru determinarea razebilului şi voltarenului şi un senzor xilină$^+$-selectiv de construcţie proprie, pentru determinarea xilinei.

A densitometrical method for the determination of the active principles (xylin, razebil and voltaren, respectively) from a new pharmaceutical product used in dentistry is presented. The chromatographic separation was done on GF_{254} silica gel in the benzene-methanol-acetic acid solvent system (85 :10 :1). The densitometric method was satisfactorily correlated to the electrochemical membrane sensors method. A commercial I^- — selective sensor was used for the determination of the razebil and the voltaren respectively, and a laboratory made xylin$^+$ selective sensor was used for the determination of the xylin.

Описывается денситометрический метод определения активных видов (ксилин, разебил и, соответственно, вольтарен) в новом фармацевтическом продукте, использующемся в стоматологии. Хроматографическое разделение осуществлялось на силикагеле GF_{254} в системе растворителей бензол-метанол-уксусная кислота (82:10:1). Денситометрический метод удовлетворительно коррелируется с техникой электрохимических сенсоров с мембраной. С этой целью использовался торговый I^--селективный сенсор для определения разебила и вольтарена и Ксилин$^+$-селективный сенсор собственной конструкции для определения ксилина.

Realizarea unui nou produs românesc utilizat în practica stomatologică a pornit de la ideea lărgirii gamei medicamentelor de specialitate. În practica stomatologică, etapa finală a oricărui tratament de pulpite sau gangrenă pulpară o reprezintă obturaţia de canal.

În compoziţia noului produs românesc [1], intră xilina, un binecunoscut anestezic local, alături de voltaren (diclofenac) un antiinflamator cu o acţiune de aproximativ 20 de ori mai puternică decît a fenilbutazonei şi razebilul o substanţă radioopacă, împreună cu oxizii de zinc şi titan. Pasta obturantă conţine, de asemenea, o cantitate foarte mică de clorură de benzalkoniu, antibacterian local.

Asocierea ingredientelor în formula galenică a produsului, îi conferă acestuia, alături de aderenţă şi plasticitate, o acţiune antiinflamatoare, anestezică, radioopacă, bactericidă şi bacteriostatică, devenind prin aceasta superior altor produse similare.

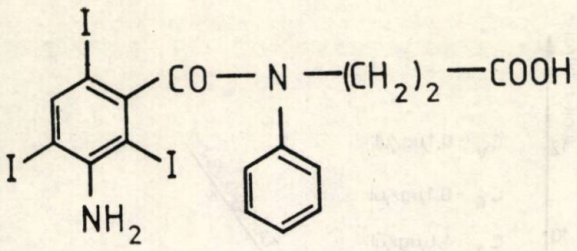
Dr. chim. MARIANA S. IONESCU, chim. HILDEGARD SCUREI, dr. chim. VIORICA TAMAŞ, farm. ANTOANETA VOICULESCU şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.
Prof. dr. doc. GHEORGHE E. BAIULESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În această lucrare sînt prezentate studiile analitice ce au stat la baza elaborării a două metode de determinare cantitativă a celor trei principii active din pasta obturantă: xilină, razebil şi voltaren (diclofenac). Aceste metode — densitometrică şi potenţiometrică, utilizînd senzori cu membrană selectivi, au dus la rezultate concordante.

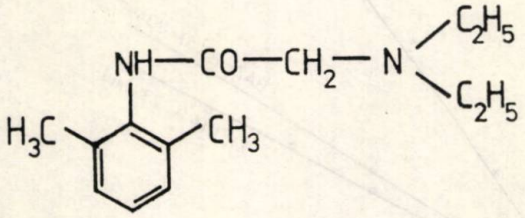
Partea experimentală

Cele trei principii active din formula galenică (xilină, razebil şi voltaren) au fost în prealabil analizate prin metode cunoscute, corespunzînd unor conţinuturi de 99—100%. Ceilalţi reactivi utilizaţi au fost de puritate analitică. Probele de pastă obturantă, au fost realizate în Laboratorul de Galenică din Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

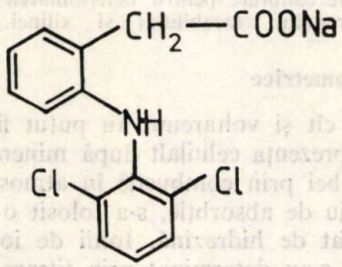
Determinările densitometrice au fost efectuate cu un spectrofotometru pentru cromatograme Opton KM-3 (Opton Fein Technik GmbH) după separarea prealabilă a celor 3 componente pe plăci cromatografice cu silicagel GF_{254} 20/20 cm (Merck) utilizînd ca fază mobilă sistemul de solvenţi benzen—metanol—acid acetic glacial (85:10:1; v/v/v).



RAZEBIL



XILINĂ



VOLTAREN

Determinările potenţiometrice s-au realizat cu ajutorul unui ansamblu automat de titrare, compus din titratorul TTT2, autobiureta ABU 12 şi înregistratorul SBR 2c (Radiometer). Ca electrozi indicatori, s-au utilizat electrodul I^- -selectiv (Radelkis, OP-I 7112) şi electrodul xilină $^+$-selectiv de construcţie proprie [2]. Primul s-a utilizat pentru determinarea I^- şi Cl^- puşi în libertate în urma combustiei Schöniger (în atmosferă de oxigen) din razebil şi voltaren (diclofenac), iar cel de-al doilea pentru determinarea xilinei direct din proba de analizat.

Spectrele de absorbţie în UV ale soluţiilor metanolice din cele trei principii active s-au obţinut cu acelaşi spectrofotometru Opton.

Rezultate şi discuţii

Preparatele farmaceutice sînt, în general, amestecuri complexe de principii active, aditivi, agenţi coloranţi şi substanţe stabilizante. Noul preparat farmaceutic realizat recent [1] conţine, de asemenea, o formulă galenică complexă, principiile active potenţîndu-se reciproc şi conferind produsului o reală utilitate în practica stomatologică.

Cele mai multe metode analitice pentru determinarea principiilor active din produse medicamentoase cu formulă galenică complexă necesită o extracţie preliminară sau suferă din cauza posibilelor interferenţe. Cromatografia pe strat subţire cantitativă oferă avantajul aplicării directe şi evaluării *in situ* prin densitometrie.

Utilizarea acestei tehnici în analiza farmaceutică a fost recent discutată în detaliu [3, 4].

Tehnica potenţiometriei cu electrozi membrană ion-selectivi, are o largă aplicabilitate în domeniul analizei farmaceutice [5—9]; astfel de sensori fac posibilă determinarea selectivă a multor principii active din produse farmaceutice cu grad înalt de sensibilitate.

Condiţii cromatografice

Au fost studiate mai multe sisteme de solvenţi pentru o cît mai bună separare a celor 3 principii active; sistemul constînd din benzen—metanol—acid acetic glacial (85:10:1; v/v/v), a dus la o bună separare.

Atît în cazul standardelor cît şi al probelor nu au fost observate aspecte de nesimetrie sau multiplicitate a spoturilor. Un factor important ce a dus la determinări reproductibile a constat în completa îndepărtare a solvenţilor prin uscarea la aer a cromatoplăcilor. Spoturile au fost stabile şi după 24 h de la aplicare, la temperatura camerei, dar măsurătorile cantitative s-au efectuat după developarea şi, respectiv, uscarea cromatoplăcilor.

Examinarea spectrelor de absorbţie în UV ale soluţiilor metanolice ($c \approx 10^{-4}$M) din cele trei componente (fig. 1) relevă faptul că razebilul are un coeficient molar de absorbţie foarte mare la $\lambda =$ $=234$ nm.

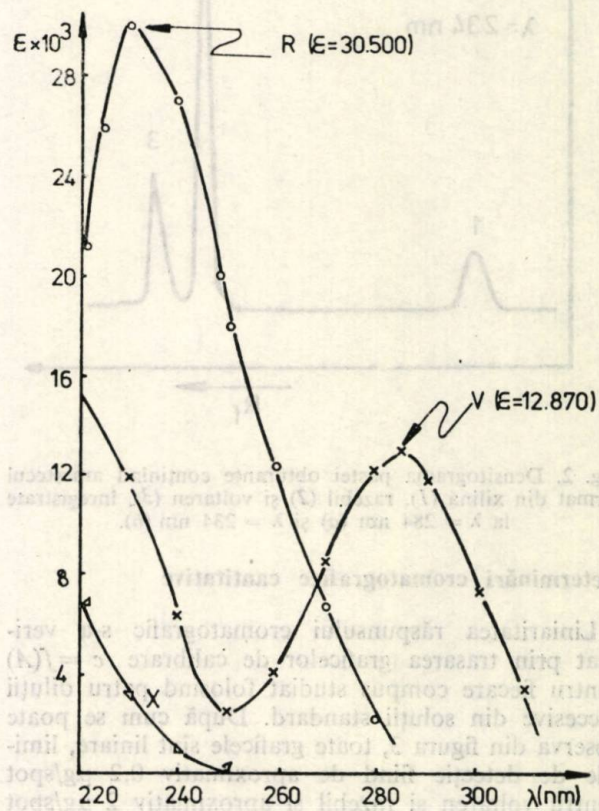


Fig. 1. Spectrele de absorbţie în UV ale soluţiilor metanolice de razebil, (R) voltaren (V) şi xilină (X) ($c = 10^{-4}$M).

Voltarenul prezintă un minim la $\lambda = 250$ nm şi un maxim la $\lambda = 284$ nm, unde, de altfel, absoarbe şi razebilul, dar nu absoarbe xilina. Prin urmare, determinările densitometrice pentru razebil şi xilină s-au efectuat la $\lambda = 234$ nm iar cele pentru voltaren la $\lambda = 284$ nm.

Densitograma prezentată în figura 2*b* arată o foarte bună separare a celor trei componente. La $\lambda = 284$ nm s-ar putea determina doar voltarenul şi razebilul ai căror coeficienţi molari de absorbţie sînt suficient de mari la această lungime de undă. În acest domeniu, xilina nu absorbe, motiv pentru care determinarea s-a realizat la $\lambda = 234$ nm, unde coeficientul molar de absorbţie este suficient pentru a asigura o bună sensibilitate a metodei. Plăcile cromatografice au fost baleate vertical, adică în sensul developării.

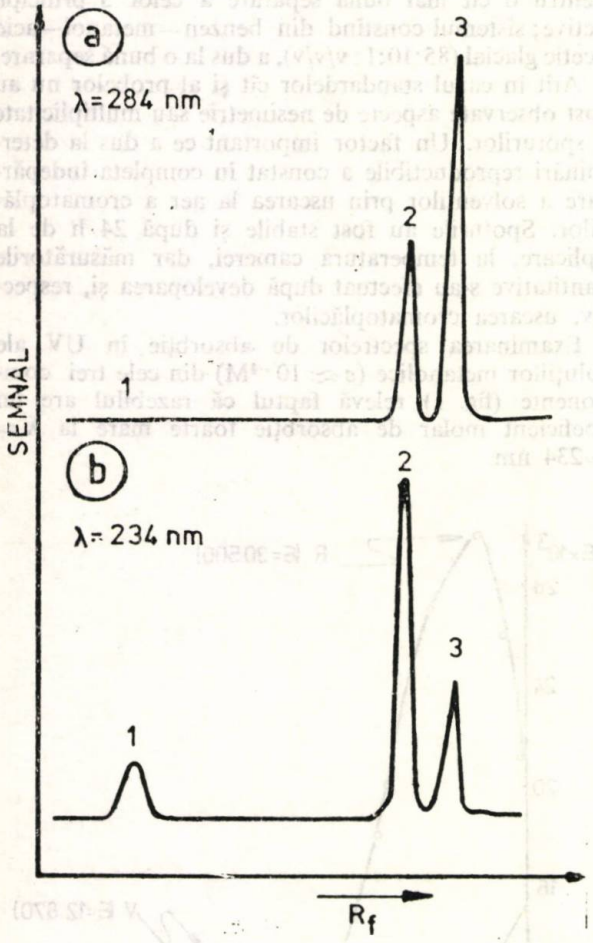


Fig. 2. Densitograma pastei obturante conţinînd amestecul format din xilină (*1*), razebil (*2*) şi voltaren (*3*), înregistrate la $\lambda = 284$ nm (*a*) şi $\lambda = 234$ nm (*b*).

Determinări cromatografice cantitative

Liniaritatea răspunsului cromatografic s-a verificat prin trasarea graficelor de calibrare $c = f(A)$ pentru fiecare compus studiat folosind patru diluţii succesive din soluţii standard. După cum se poate observa din figura 3, toate graficele sînt liniare, limitele de detecţie fiind de aproximativ 0,2 μg/spot pentru voltaren şi razebil şi aproximativ 2 μg/spot pentru xilină. Aceste limite de detecţie sînt determinate de valorile coeficienţilor molari de absorbţie.

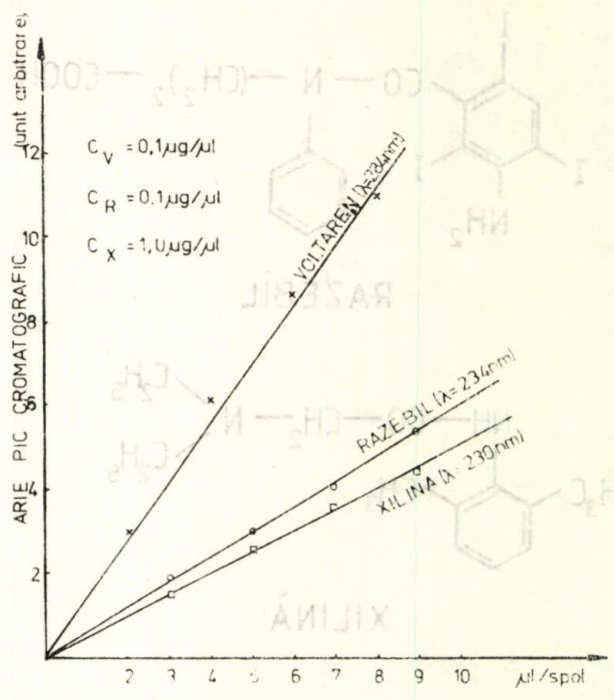


Fig. 3. Graficele de calibrare pentru determinarea densitometrică a voltarenului, razebilului şi xilinei.

Condiţii potenţiometrice

Atît razebilul cît şi voltarenul au putut fi determinaţi unul în prezenţa celuilalt după mineralizarea prealabilă a probei prin combustie în atmosferă de oxigen. Ca mediu de absorbţie, s-a folosit o soluţie saturată de sulfat de hidrazină. Ionii de iodură şi clorură rezultaţi s-au determinat prin titrare potenţiometrică, utilizînd ca titrant o soluţie de $AgNO_3$ 10^{-2}M, iar ca electrod indicator un electrod I^--selectiv. Pe curba de titrare potenţiometrică prezentată

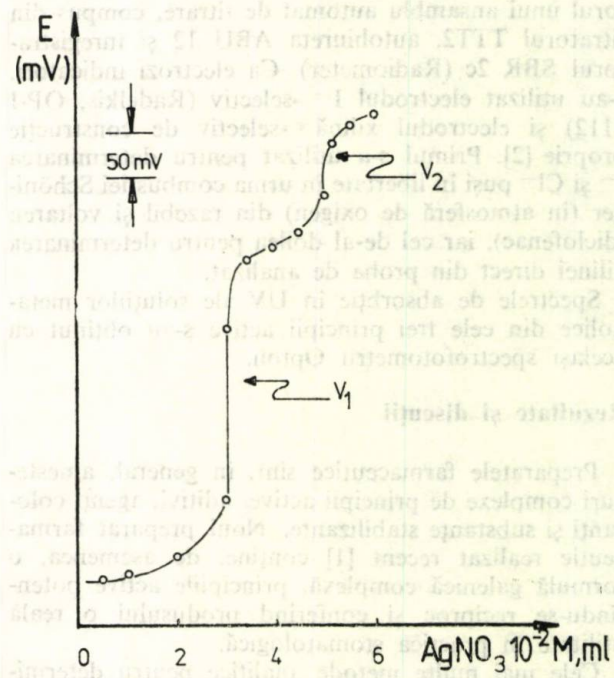


Fig. 4. Curba de titrare potenţiometrică a amestecului $I^- + Cl^-$ rezultat din combustia pastei obturante.

în figura 4, se disting două salturi nete de potențial, primul corespunzînd precipitării I^- iar cel de al doilea precipitării Cl^-.

Pentru determinarea xilinei, s-a utilizat un electrod xilină$^+$-selectiv construit prin impregnarea unei bare de grafit atașată la capărul inferior al unui tub de teflon cu complexul de asociere ionică xilină — dipicrilamină ($c = 5\times10^{-3}$M; solvent nitrobenzen). Electrodul intern de referință s-a eliminat prin utilizarea unui fir de oțel inoxidabil introdus direct în bara de grafit. Electrodul s-a menținut în membrana schimbătoare de ioni lichidă (materialul electroactiv) între măsurători.

Este cunoscut faptul că bazele organice și compușii cuaternari de amoniu reacționează cu dipicrilamina pentru a forma complecși de asociere ionică relativ stabili, fapt confirmat și de limita de detecție relativ joasă a electrodului xilină$^+$—selectiv.

S-a găsit că nitrobenzenul este un solvent adecvat pentru membrana lichidă datorită coeficientului mare de repartiție, precum și a unei constante dielectrice mari. De asemenea, benzenul are o volatilitate scăzută ce se reflectă în menținerea unei concentrații constante a materialului electroactiv și ca urmare conferă valori constante potențialului standard al electrodului.

Datele din tabelul 1 prezintă principalele caracteristici funcționale ale electrodului xilină$^+$-selectiv.

S-a găsit anterior [2] că electrodul menționat poate fi utilizat la determinarea xilinei HCl atît prin potențiometrie directă, cît și prin titrare potențiometrică, ultima variantă fiind mai avantajoasă în cazul determinării xilinei din preparate farmaceutice complexe.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FUNCȚIONALE ALE ELECTRODALUI MEMBRANĂ XILINĂ* — SELECTIV

Electrod xilină$^+$ — selectiv	xilină — HCl $c = 10^{-1} - 10^{-4}$ M $I = 0{,}1$ M ($NaNO_3$) pH = 4,5	E.S.C.

Parametrul	
Panta * mV/log a	58,2±0,06**
E_0, mV .....±	386±2,1***
Domeniul liniar, M	$10^{-1} - 10^{-4}$
Domeniul utilizabil, M	$10^{-1} - 5\times10^{-5}$
Limita de detecție, M	$2{,}5\times10^{-5}$
Timpul de răspuns	în soluții concentrate < 1 min
Selectivitate	bună selectivitate pentru adjuvanți uzuali din practica galenică, aminoacizi, vitamine; selectivitate mică față de alcaloizi și săruri cuaternare de amoniu

* Valori medii calculate în domeniul $10^{-1} - 10^{-4}$ M; ** deviația standard a valorilor medii ale pantei; *** deviația standard a valorilor înregistrate pe o, perioadă de o săptămînă.

Cînd s-a folosit ca titrant o soluție apoasă de tetrafenilborat de sodiu (5×10^{-2}M) salturile de potențial în jurul punctului de echivalență au fost suficient de mari permițînd localizarea mai ușoară a volumelor de titrant (fig. 5).

Celelalte componente din pasta obturantă nu interferă la determinarea xilinei. Metoda potențiometrică

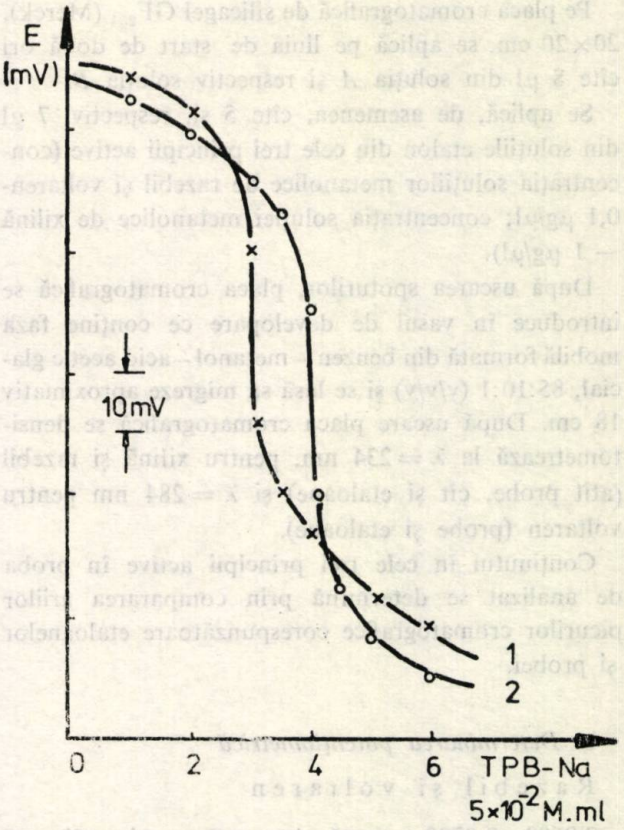


Fig. 5. Curbele de titrare potențiometrică a xilinei substanță pură (*2*) și a xilinei din pasta obturantă (*1*).

elaborată pentru determinarea xilinei are avantajul că nu necesită etape preliminare de separare sau concentrare a probei, este simplă și rapidă.

Din datele tabelului 2, care prezintă rezultatele determinării celor trei principii active din două probe de pastă obturantă, prin cele două tehnici propuse, se observă că prin ambele metode se obțin rezultate concordante, deviațiile standard în toate cazurile nedepășind 2%.

Tabelul 2

PROBA	POTENȚIOMETRIE			DENSITOMETRIE		
	%Cl %V	%I %R	%X	%V	%R	%X
A	2,28 10,20	11,10 19,30	9,80	10,20	20,10	9,90
	$\sigma_{n=5}$=0,15	$\sigma_{n=5}$=0,27	$\sigma_{n=5}$=0,40	$\sigma_{n=5}$=0,70	$\sigma_{n=5}$=1,70	$\sigma_{n=5}$=0,70
B	2,32 10,40	11,10 19,30	9,90	10,20	20,30	10,20
	$\sigma_{n=5}$=0,15	$\sigma_{n=5}$=0,20	$\sigma_{n=5}$=0,45	$\sigma_{n=5}$=0,60	$\sigma_{n=5}$=0,50	$\sigma_{n=5}$=0,34

Procedee de determinare cantitativă a principiilor active

a. *Determinarea densitometrică*

0,1000—0,1200 g pastă obturantă se extrage de trei ori cu porțiuni de cîte 15 ml MeOH. Extractele se reunesc într-un balon cotat de 50 ml, care se aduce la semn cu MeOH (soluția *A*).

5 ml din această soluție se diluează cu MeOH la balon cotat de 50 ml (soluția *B*).

Pe placa cromatografică de silicagel GF_{254} (Merck), 20×20 cm, se aplică pe linia de start de două ori cîte 8 µl din soluția *A* și respectiv soluția *B*.

Se aplică, de asemenea, cîte 5 și, respectiv, 7 µl din soluțiile etalon din cele trei principii active (concentrația soluțiilor metanolice de razebil și voltaren-0,1 µg/µl; concentrația soluției metanolice de xilină — 1 µg/µl).

După uscarea spoturilor, placa cromatografică se introduce în vasul de developare ce conține faza mobilă formată din benzen—metanol—acid acetic glacial, 85:10:1 (v/v/v) și se lasă să migreze aproximativ 18 cm. După uscare placa cromatografică se densitometrează la $\lambda = 234$ nm, pentru xilină și razebil (atît probe, cît și etaloane) și $\lambda = 284$ nm pentru voltaren (probe și etaloane).

Conținutul în cele trei principii active în proba de analizat se determină prin compararea ariilor picurilor cromatografice corespunzătoare etaloanelor și probei.

b. *Determinarea potențiometrică*

Razebil și voltaren

0,0600—0,0700 g pastă obturantă se mineralizează conform metodei Schöniger, utilizînd ca lichid absorbant 20 ml soluție saturată de sulfat de hidrazină. După absorbția gazelor rezultate în urma combustiei, lichidul este trecut cantitativ într-un pahar de 100 ml în care se adaugă 2 ml HNO_3 10% și 5 ml soluție KNO_3 10%.

Se titrează potențiometric cu $AgNO_3$ 10^{-2}M, utilizînd sistemul de electrozi format dintr-un electrod I^--selectiv și un electrod saturat de calomel, conectat la soluția de măsură printr-o punte de KNO_3 sat.

Primul salt de potențial corespunde precipitării ionilor I^- rezultați din razebil, iar cel de-al doilea salt precipitării ionilor Cl^- rezultați din voltaren.

1 ml $AgNO_3$ 10^{-2}M corespunde la 0,001269 g I^- (0,002206 g razebil), și, respectiv, la 0,003545 g Cl^- (0,00159 g voltaren).

Xilină

0,2000—0,2500 g pastă obturantă se tratează într-un pahar de 50 ml cu 1 ml EtOH, 2,5 ml HCl 0,1N și 10 ml soluție tampon acid acetic—acetat *p*H = 4,5. Suspensia astfel obținută se titrează potențiometric cu o soluție de tetrafenilborat de sodiu 5×10^{-2}M, utilizînd ca electrod indicator electrodul xilină$^+$-selectiv, iar ca electrod de referință electrodul saturat de calomel.

1 ml TPB—Na 5×10^{-2}M corespunde la 0,0117 g xilină.

Bibliografie

1. VOICULESCU, A., ENESCU, S., CHIRIȚĂ, A., PASCU, E., VOICULESCU, M., RĂDULESCU, N., PETRESCU, T., NAGY, M., și SCUREI, H, Brevet R.S.R. nr. 118416, 1987.
2. IONESCU, M. S., ABRUTIS, A. A., RĂDULESCU, N, BAIULESCU, G. E. și COȘOFREȚ, V. V., Analyst, 1985, 110, p. 929.
3. FAIRBROTHER, J. E., Pharm. J., 1984, 232, p. 293.
4. FAIRBROTHER, J. E., Pharm. J., 1984, 233, p. 23.
5. COȘOFREȚ, V. V., Ion-Select. Electrode Rev., 1980, 2, p. 159.
6. COȘOFREȚ, V. V.,,,Membrane Electrodes in Drug Substances Analysis", Pergamon Press, Oxford, New York, 1982.
7. PUNGOR, E, FEHÉR, Z., NAGY, G., LINDNER, E. și TÓTH, K., Anal. Proc., 1982, 19, p. 79.
8. COȘOFREȚ, V. V., și BUCK, R. P., Ion-Select. Electrode Rev., 1984, 6, p. 59.
9. BUCK, R. P. și COȘOFREȚ, V. V., ,,Design of Sensitive Drug Sensors: Principles and Practice", in ,,Fundamentals and Applications of Chemical Sensors", Ed. D. Schuetzle și R. Hammerle, ACS, Washington, DC, 1986, p. 363.

Intrat în redacție: 16.IX.1987

brevete

COMPOZIȚIE DE STICLĂ PENTRU ELECTROZI SENSIBILI LA IONII DE POTASIU

Brevet R.S.R. nr. 89247

Compoziția de sticlă pentru electrozii sensibili la ionii de potasiu este constituită din 63,5% SiO_2, 29% Na_2O, 4,5% Al_2O_3 și 3% TiO_2, procentele fiind exprimate în cantități molare.

Sticla electrodică, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se topește la o temperatură relativ scăzută;
— nu cristalizează în flacără, la prelucrare;
— este termic compatibilă cu sticla de plumb;
— are stabilitate chimică mare.

Dosar nr. 115335 Int. Cl³: Co3C3/30
Data înregistrării: 25.07.84 Titular: Institutul de Chimie,
Data publicării: 15.03.86 Cluj-Napoca.

LIDIA PARUTA
ARTEMIZA BOLDIJAR

Studiul fenomenului de termocromism al unor compuşi anorganici în soluţie

C.Z.: 541.651.4:546.74/.76:546.56

Lucrarea prezintă date referitoare la unele combinaţii anorganice semnalate în ultimii ani în literatura de specialitate, ce manifestă fenomenul de termocromism în soluţie. Sînt menţionate ca termocrome combinaţii simple şi complexe de cobalt, halogenuri ale metalelor alcaline, săruri de vanadiu, toriu, uraniu, complecşi ai nichelului şi ai fierului trivalent, chelaţi ai metalelor în soluţii apoase. De asemenea, sistemul format din ion Cu(II)-ion bromură este utilizat în tehnica fotografică, datorită fenomenului de termocromism pe care îl prezintă.

The paper presents data regarding several inorganic combinations characterized by solution thermochromism lately described in the technical literature. Simple and complex cobalt combinations, halides of alkaline metals, vanadium, thorium, uranium salts, compounds of nickel and trivalent iron, aqueous metal chelates are considered as thermochromial. The Cu(II) ion- bromide ion system is also applied in photography owing to the thermochromism phenomenon.

В работе избагаются данные о некоторых неорганических соединениях, проявляющих явление термохромизма в растворе, опубликованные за последние годы в литературе. Упоминаются как термохромические простые и комплексные соединения кобальта, галогениды щелочных металлов, соли ванадия, тория, урана, комплексы никеля и трехвалентного железа, хелаты металлов в водных растворах. Система, состоящая из ион Cu(II)-ион бромид находит, также, применение в фотографической технике облагодаря присущему ей явлению термохромизма.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat date de literatură şi consideraţii teoretice referitoare la unii compuşi şi sisteme de compuşi anorganici ce prezintă termocromism.

S-au menţionat combinaţii simple şi complexe ale unor metale tranziţionale la care se remarcă fenomenul de termocromism în stare solidă.

Există însă combinaţii care manifestă acest fenomen în soluţie; de aceea s-a considerat oportună prezentarea, în această lucrare, a combinaţiilor termocrome în stare lichidă semnalate în ultimii ani în literatura de specialitate.

Fără să se facă o enumerare a tuturor combinaţiilor anorganice lichide ce prezintă termocromism, s-au selectat numai acele combinaţii la care s-a considerat, conform datelor din literatură, că manifestă o schimbare pronunţată a culorii în soluţie, respectiv, la care fenomenul de termocromism este mai pregnant.

Fenomenul de termocromism este foarte des întîlnit la soluţii de compuşi ai cobaltului bivalent. Studiul spectrofotometric la diferite temperaturi al soluţiilor de clorură de cobalt în apă, alcool metilic, 1-propanol, 2-propanol şi acetonă a indicat în spectrul de absorbţie o bandă slabă la aproximativ 5500 Å şi o bandă mai intensă la aproximativ 6500 Å, deosebit de sensibilă în funcţie de natura solventului şi de temperatură. Astfel, s-a observat că această bandă este foarte intensă în 2-propanol şi acetonă şi foarte slabă în apă. Efectul termocrom al soluţiilor de clorură de cobalt în aceşti solvenţi apare foarte evident. Aceste soluţii sînt de culoare albastră la temperatură înaltă şi de culoare roz la temperatură mai joasă, în intervalul 25—80°C. Caracteristic este faptul că prezenţa apei în cantităţi mici în aceşti solvenţi inhibă efectul termocromic [2]. Soluţiile apoase de clorură de cobalt prezintă o transformare reversibilă de la roz la albastru violet la temperaturi de peste 100°C, schimbarea fiind foarte pronunţată la 200°C [3].

Termocromismul soluţiilor apoase de clorură de cobalt în prezenţă de clorură de sodiu a fost utilizat pentru a urmări distribuţia de temperatură în lichide. Schimbările de culoare a soluţiilor datorită variaţiilor de temperatură au fost observate prin fotografiere directă şi măsurarea transmitanţei luminii. Avantajul metodei constă în vizualizarea directă a temperaturii (nu a gradientului său) fără a produce tulburarea fluidului [4].

Utilizarea cobaltului bivalent în calitate de activator al materialelor termocrome cu eficacitate

Dr. chim. LIDIA PARUTA şi chim. ARTEMIZA BOLDIJAR, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică.

ridicată, adică al acelor materiale la care fenomenul de termocromism se manifestă clar şi pronunţat, se bazează pe capacitatea de formare a complecşilor cu simetrie octaedrică şi tetraedrică ce se diferenţiază prin spectrele de absorbţie în domeniul vizibil.

Privind din punctul de vedere al chimiei fizice, diferenţa dintre constantele de stabilitate dependente de temperatură ale complecşilor respectivi constituie condiţia necesară ca să poată avea loc transformări termocrome.

Efectul termocromic este maxim cînd atît entalpia ΔH cît şi entropia ΔS a reacţiei reversibile octaedru $\rightleftarrows$tetraedru au valori ridicate [5].

Studii efectuate asupra unor soluţii de complecşi ai cobaltului bivalent menţionează că efectul termocromic depinde nu numai de natura ligandului ci şi de natura ionului negativ, ionul de halogen mărind cel mai mult efectul termocromic.

Prin compararea spectrelor acestor compuşi în stare solidă cu datele structurale obţinute din spectrele RMN, s-a ajuns la concluzia că culoarea albastră a soluţiilor este asociată cu prezenţa ionilor de Co(II) înconjuraţi tetraedric, iar schimbarea de culoare la răcire se datorează unei deplasări a concentraţiilor de echilibru spre „stratul de solvatare" orientat octaedric.

La acest aşa-numit „strat de solvatare" participă atît ionii negativi cît şi solventul. În final, configuraţia este determinată de o serie de factori (mărimea, natura, forma moleculelor şi sarcina ionilor din strat), aceştia determinînd fie o configuraţie tetraedrică, fie o configuraţie octaedrică, fie un amestec din aceste configuraţii la echilibru [2, 3].

Condiţia optimă de manifestare a efectului termocromic depinde de alegerea solventului în care Co(II) formează un complex stabil cu simetrie octaedrică. Întrucît complexul tetraedric se caracterizează prin valori ridicate ale entalpiei şi entropiei, transformarea de configuraţie octaedru$\rightleftarrows$tetraedru este întotdeauna însoţită de creşterea entropiei ΔS. Aceasta poate fi mărită prin creşterea concentraţiei liganzilor ce contribuie la formarea configuraţiei octaedrice (în special prin creşterea concentraţiei anionilor de halogen).

Entalpia ΔH a complexului de simetrie tetraedrică poate fi mărită prin substituţia halogenului în seria Cl—Br—I şi prin influenţa sferei exterioare a moleculelor de solvent [5].

Se menţionează [6—9] că, în majoritatea solvenţilor, la temperatura camerei, complecşii Co(II) au simetrie tetraedrică, ceea ce exclude posibilitatea tranziţiei termocrome la încălzire. Totuşi, există şi excepţia care se referă la soluţia apoasă în care Co(II) formează complexul octaedric $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Acest complex este suficient de stabil şi pentru realizarea tranziţiei termocrome în sistem este necesară introducerea a 3,5—7,5 moli/l anion clor [10].

Studierea efectului termocromic manifestat la complecşii Co(II) a fost continuată prin abordarea problemei creării şi optimizării proprietăţilor sistemului termocromic, pe baza solvenţilor binari în care unul din componenţi este apa [5]. S-au utilizat astfel pentru studiu solvenţi protonici (alcooli: etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol) şi solvenţi dipolari aprotonici (dimetilsulfoxid şi acetonă).

Corelaţiile observate între poziţiile benzilor de absorbţie spectrale ale complecşilor Co(II) şi stabilitatea acestora a permis să se facă consideraţiuni asupra compoziţiei termocrome a acestor sisteme. Astfel, s-a elaborat criteriul spectroscopic de alegere a solvenţilor şi s-a fundamentat necesitatea utilizării solvenţilor binari pentru crearea mediilor termocrome cu eficacitate ridicată.

S-a arătat că, în cazul transformărilor termocrome ale Co(II) în solvenţi binari, influenţează o serie de factori, şi anume: natura solventului, stabilitatea complecşilor ce se formează, simetria octaedrică, influenţa sferei exterioare de coordinare a solvenţilor asupra complecşilor, tipul anionului, solvatarea reactanţilor, precum şi interacţiunea solvenţilor între ei.

De asemenea, s-a remarcat că sărurile anhidre verzi de tipul $[(C_2H_5)_4N]_2\ MX_4$ şi $[(C_6H_5)_4As]_2\ MX_4$, precum şi soluţia apoasă de clorură de cobalt cu adaos de ioni clorură, formează specii octaedrice care, la încălzire, virează în culoarea albastră intens, caracteristică speciilor tetraedrice [11].

Gill şi Nyholm [12] au explicat această trecere de la verde la albastru ca fiind datorată unei micşorări a solvatării ionului clorură, favorizată la rîndul ei de creşterea temperaturii. Echilibrele astfel studiate sînt de forma:

$$Co(H_2O)_6^{2+}\ (verde)_{octaedric} + 4Cl^-\ (solv.) \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CoCl_4^{2-}\ (albastru)\ tetraedric + 6H_2O$$

respectiv,

$$X^- + [MX_2 \cdot 4\ solvent]\ (octaedric) \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [MX_3 \cdot solvent]^-\ (tetraedric).$$

În spectrul de absorbţie, caracteristică este valoarea densităţii optice în domeniul 700 mμ, care creşte de aproximativ 8 ori în intervalul de temperatură 30—80°C.

Sînt menţionate, de asemenea, în literatură [13] amestecuri termocromice formate din soluţii de săruri de cobalt, respectiv clorură de cobalt cu clorură sau bromură de staniu. Astfel, amestecul format din soluţie de clorură de cobalt 0,3% cu clorură sau bromură de staniu îşi schimbă culoarea la roşu, violet şi albastru la 20, 40 şi 90°C sau respectiv la 30, 60 şi 90°C. Soluţia de clorură de cobalt se utilizează ca traductor termocromic pentru termometrele cu fibră optică. Rezultate optime s-au obţinut folosind în calitate de traductor termocromic un amestec format din clorură de cobalt 0,1 M, alcool izopropilic 85% şi apă 15% [14].

Caracterul termocromic al sistemului metal—bromură a rezultat din studiul soluţiilor sărurilor de cupru utilizate ca substanţe fotografice sensibile la lumină [2]. Sistemul termocromic format din bromură de Cu(II), ion bromură în exces, un acid şi un solvent sau liant a necesitat un studiu detaliat datorită complexităţii pe care îl ridică.

Faye [15] a studiat sistemul ion Cu(II) — ion bromură în soluţii de acetonă ce conţin acid bromhidric, punînd în evidenţă spectral următoarele specii: $[CuBr(OH_2)_3\ (acetonă)_2]^+$ — octaedru deformat cu banda $d-d \sim 835$ mμ; $[CuBr_4\ (acetonă)_2]^{2-}$ — verde,

octaedru deformat, banda $d-d \sim 845-900$ mμ; $CuBr_4^{2-}$ — purpuriu, tetraedru deformat, banda $d-d \sim$ ~ 1190 mμ, relativ stabil la reducere. Barnes și Hume [16] au sugerat existența în soluția verde a compusului $[CuBr_3^-$ (acetonă)$_2]$.

Rolul solventului în sistemul bromură de Cu(II) este demonstrat într-un mod interesant prin dispersare în peliculă de polimer — polivinilacetat parțial hidrolizat [2]. Pelicula uscată este închisă la culoare dar devine mult mai transparentă cînd este umezită prin simplă suflare cu aer. Se presupune că grupele acetat prezente în polivinilacetat pot lega ionul de cupru în același mod ca și molecula de solvent.

Termocromismul soluției de bromură de cupru a fost studiat în cîțiva solvenți, prin compararea absorbției optice în spectrul vizibil, la temperatura camerei și la 100°C. Închiderea la culoare a soluției a fost exprimată ca raportul între valoarea absorbției la temperatură mai înaltă și valoarea absorbției la temperatura camerei.

Adiția acidului fosforic la peliculele ce conțin bromură de cupru accentuează termocromismul prin închiderea culorii dînd uneori proprietăți de reflexie peliculei. S-a observat că acest acid adăugat soluțiilor de bromură de cupru a dus numai la o ușoară mărire a absorbției, ceea ce dovedește că adiția acizilor nu duce la diferențe apreciabile în spectrele de absorbție, respectiv nu creează noi specii colorate.

Sînt menționate în literatură [17, 18] studii privind soluții solide și lichide ale unor halogenuri de cupru, argint, mercur, aur, cobalt, fier, nichel și mangan, a căror sensibilitate termocromică este mărită prin adăugarea halogenurii unui alt metal. Cea mai mare parte din lucrările experimentale au fost efectuate cu clorură și bromură cuprică. Soluțiile de clorură și bromură cuprică, prin expunere la lumină, se închid la culoare într-o fracțiune de secundă, fenomenul fiind reversibil. Același fenomen se produce și la creșterea temperaturii. Schimbarea de culoare, termocromismul, în ambele cazuri, se explică prin eliminarea moleculelor de apă.

În cazul soluțiilor acestor halogenuri în polimeri, fenomenul are loc în etape:

— inițial, la încălzire are loc eliminarea moleculelor de apă, care funcționează ca ligand;

— la un nivel de energie superior, sarea metalică se asociază cu ligandul polimeric;

— în cazul furnizării unei energii mai mari sistemului, are loc disocierea halogenurii cuprice cu formare de halogenură cuproasă și halogen liber, pentru ca,

— la un nivel de energie și mai ridicat, halogenura cuproasă să fie redusă la metal liber.

Energia care produce aceste transformări poate fi căldura, lumina, energia electrică și electromagnetică.

Comportarea termocromă a sistemului metal—bromură explică astfel utilizarea acestora ca substanțe fotografice sensibile la lumină.

Prezența apei în peliculele fotografice este foarte importantă, aceasta influențînd viteza de înnegrire, respectiv de închidere a culorii, care la rîndul său este dependentă de temperatură [18].

Este evident faptul că în sistemul Cu(II) — ion halogen se poate forma un set complex de echilibre, în care sînt implicate diverse specii, a căror formare depinde de raportul Cu(II) — halogen, temperatura, *p*H-ul și natura solventului [2].

Cantități echimoleculare de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, N,N, N′, N′—tetrametiletilendiamină (TMEN), acetilacetonă (*acaH*) și carbonat de sodiu sînt amestecați în etanol; amestecul rezultat este concentrat sub presiune redusă. Cristalele separate de culoare albastră au compoziția NiTMEN *aca*$(ClO_4) \cdot 2H_2O$. Acest compus este stabil în aer, dar este rapid deshidratat în pentoxid de fosfor, obținîndu-se un compus anhidru roșu, care revine încet la dihidratul albastru în atmosferă umedă.

Valorile momentului magnetic și datele spectrale arată că acești compuși pot fi formulați ca chelați micști:
[NiTMEN*aca*$(H_2O)_2$](ClO_4) octaedric și [NiTMEN*aca*] (ClO_4) plan-pătrat.

S-au studiat, de asemenea, spectrele de absorbție în alcooli și în acetonă. S-a observat că în metanol ambii chelați există ca specii albastre octaedrice $[NiTMEN aca(X)_2]^+$, ($X = H_2O$ sau solvent).

Studiul spectral în diverși solvenți arată existența, fie a speciei octaedrice albastre, fie a speciei plan pătrate roșie, probabil $[NiTMEN aca]^+$.

Cantitatea din aceste specii roșii crește în solvenți în ordinea MeOH < EtOH < *n*-PrOH < acetonă < $CHCl_3$ sau $C_2H_4Cl_2$, adică în ordinea micșorării capacității de coordinare a solvenților.

Soluțiile acestor compuși în alcooli și în acetonă sînt termocrome, intensitatea benzii de absorbție crește remarcabil cu ridicarea temperaturii, arătînd că echilibrul:

$[NiTMEN aca(X)_2]^+$(octaedric) $\rightleftarrows$ $[NiTMEN aca]^+$ (plan-pătrat) $+ 2X$ este deplasat spre dreapta chiar la încălzire ușoară.

Este interesant de notat că acest tip de termocromism reversibil se observă numai în solvenți cu capacitate de coordinare medie (alcooli sau acetonă). Soluțiile roșii ale speciei plan-pătrate în solvenți slab coordinați ($CHCl_3$ și $C_2H_4Cl_2$), precum și cele albastre octaedrice în solvenți puternic coordinați (dimetilsulfoxid și dimetilformamidă) nu sînt termocrome, culoarea lor nu se schimbă la încălzire [19].

Se menționează [20] complecși ai fierului trivalent cu liganzi asimetrici plan-pătrați (baze Schiff) în soluție de tipul $[Fe Im_2 L]BF_4$ (*Im* = imidazol, *L* = 2-hidroxiacetofenonacetilacetonetilendiimină), care manifestă în soluție un puternic termocromism, schimbînd culoarea de la roșu închis la verde odată cu scăderea temperaturii. Spectrele electronice și de RES au stabilit că termocromismul este cauzat de echilibrul de schimb al complexului și anume dintre spinul înalt ($S = 5/2$) și spinul jos ($S = 1/2$) al Fe(III).

De asemenea, complecși ai Fe(III) cu spin încrucișat avînd un ligand monodentat și un ligand pentadentat derivat de la salicilaldehidă și di(3-aminopropil)amină, manifestă termocromism atît în stare solidă, cît și în soluție, schimbînd culoarea de la violet închis la albastru verzui odată cu scăderea temperaturii [21]. Astfel, s-au preparat și caracterizat din punct de vedere structural și termocromic complecși ai Fe(III) de tipul $[Fe LX]^{n+}$, unde $n = 0$ și $X = Cl$, N_3, CN,

NCO sau $n = 1$ şi $X =$ piridină iar $L =$ piridină, imidazol sau derivaţi ai acestora.

Termocromismul $VOCl_3$ lichidă este datorat urmelor de apă sau chiar ale grupelor hidroxil din sticlă. Uscată, dar în prezenţa urmelor de apă, $VOCl_3$ este de culoare galbenă, la 70°C trecînd în roşu aprins. O soluţie a compusului în clorură de metilen de culoare portocalie, din cauza urmelor de apă, este termocromică, datorită împrăştierii unei benzi de absorbţie puternice, care se extinde în domeniul vizibil. Nu există benzi distincte în UV, ci o absorbţie care creşte continuu. Transformarea este pusă pe seama existenţei unui amestec de produşi parţial hidrolizaţi [22].

Un studiu [23] privind hidroliza unor săruri de toriu şi uraniu, prezintă termocromismul compusului UO_2Cl_2, stabil la 200°C.

Literatura de brevete [24] mai menţionează termocromismul reversibil al unor chelaţi ai metalelor cu complexon trifenilmetan în soluţie apoasă. Schimbările de culoare se datorează, în primul rînd, echilibrului dintre complexul avînd o grupă hidroxil-fenolică necoordinată şi complexul avînd o grupă fenolat coordinată.

Un alt exemplu de manifestare a fenomenului de termocromism este semnalat la halogenuri ale metalelor alcaline [25]. Aceste halogenuri, singure sau în amestec cu alte halogenuri metalice, dau cu 0,01—5% moli cation bivalent colorat indicatori de temperatură care îşi schimbă culoarea brusc şi ireversibil. Astfel, clorura de sodiu topită cu 0,2 moli % $NiCl_2$, într-un creuzet de cuarţ sub atmosferă de $COCl_2$, dă un produs care îşi schimbă culoarea reversibil de la portocaliu la albastru închis la 790°C. În mod similar, s-au preparat indicatorii: KCl cu 0,1% $MnCl_2$ îşi schimbă culoarea de la roz la verde cenuşiu la temperatura de 750°C; un amestec de LiCl şi KCl (1:1) cu 0,1% $NiCl_2$ trece de la purpuriu la albastru închis la temperatura de 380°C; LiBr—KBr (3:2) cu 0,5 moli % $NiCl_2$ trece la 318°C de la purpuriu strălucitor la verde închis; $KCl—ZnCl_2—PbCl_2$ în amestec cu 0,2% $NiCl_2$ îşi schimbă culoarea de la alb la violet la 342°C; RbCl în amestec cu 0,2% moli $CoCl_2$ trece la 710°C de la albastru verzui la albastru închis.

Din exemplele prezentate se poate desprinde concluzia asupra multitudinii formelor de termocromism manifestate în soluţii apoase şi neapoase.

Din cele menţionate reiese că fenomenul de termocromism se manifestă cel mai pregnant la compuşii Co(II), de aceea în acest articol s-a pus accentul pe discutarea aspectelor legate de manifestarea fenomenului de termocromism la combinaţii simple şi complexe de cobalt. Sistemul format din ion Cu(II) — ion bromură], datorită fenomenului de termocromism pe care îl prezintă, este utilizat în tehnica fotografică.

Datele de literatură referitoare la acest sistem pun în discuţie evidenţierea spectrală a unor specii octaedrice şi tetraedrice în care sînt implicate molecule de solvent, precum şi rolul acestuia în accentuarea fenomenului de termocromism.

Au fost selectate şi cîteva cazuri mai semnificative de manifestare a fenomenului de termocromism în soluţie (halogenuri ale metalelor alcaline, săruri de vanadiu, toriu şi uraniu, complecşi ai nichelului şi fierului trivalent, chelaţi ai metalelor în soluţie apoasă), fără însă a epuiza datele de literatură.

Literatura semnalează şi alte exemple de compuşi ce manifestă termocromism în soluţie, cazurile expuse în lucrarea de faţă sînt cele mai caracteristice atît din punct de vedere al fenomenului de termocromism cît şi al aplicaţiilor practice pe care le pot avea.

Bibliografie

1. PARUTA, L., şi BOLDIJAR, A., Rev. chim. (Bucureşti), **38**, nr. 1, 1987, p. 26.
2. DAY, JESSE H., Chemical Rev., **68**, nr. 6, 1968, p. 649.
3. NIEUWPOORT, W. C., WESSELINK, G. A. şi VAND DER WEE, E.H.A., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **85**, nr. 4, 1966, p. 397.
4. SANO, OSAMU, şi TAKAKI, RYNJI, J. Phys, Soc. Japan, **52**, nr. 5, 1983, p. 1549; C.A., **99**, nr. 4, 1983, 24485.
5. HVOSTOVA, N. O., KARAPETIAN, G. O. şi IANUŞ, O. V., Koordinaţionaia himiia, **11**, nr. 1, 1985, p. 53.
6. MAKAROVA, E. M. şi POMINOV, I. S., Ukr. Fiz. Jurn., **12**, nr. 2, 1967, p. 239.
7. COTTON, F. A., GOODGAME, D.M.L. şi GOODGAME, M., J. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 4690.
8. SINGH, J. V., JAIN, N. C. şi MEHROTRA, R.C.Z., Z. Naturforsch., **35**, nr. 12, 1980, p. 1555.
9. FINE, D. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1139.
10. VALEAŞKO, V. M., IVANOV, A. A. şi LEAŞCENKO, A. K., Koordinaţionaia Himiia, **2**, nr. 8, 1976, p. 1075.
11. SCAIFE, D. E. şi WOOD, K. P., Inorg. Chem., **6**, 1967, p. 358.
12. GILL, N. S. şi NYHOLM, R. S., J. Chem. Soc., 1959, p. 3997.
13. KIMURA, HIROSHI, MUTO, KATSUTOSHI, şi KAI JUNJIRO, Japan Kokai, 7672, 982, (Cl. CO9K9/00), **24** iun. 1976; C.A., **86**, n. 4, 1977, 18857.
14. BACCI MAURO, BRENCI MASSIMO, CONFORTI GIULIANO, FALCIAI RICCARDO, GRAZIA MIGNANI ANNA şi SCHEGGI ANNA MARIA, Appl. Opt., **25**, nr. 7, 1986, p. 1079; C.A., **104**, nr. 26, 1986, 233999.
15. FAYE, G. H., Can. J. Chem., **44**, nr. 14, 1966, p. 1643.
16. BARNES, J. C. şi HUME, D., Inorg. Chem., **2**, 1963, p. 444.
17. MACAROVICI, C. G., şi MACAROVICI, M., Bul. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj, Ser. St. Nat., **1**, 1957, p. 163; C.A., **54**, 1960, 18414.
18. MARKS, A. M. şi MARKS, M. M., British Patents, 1,008,536, 1,008,537 şi 1,008,538, 1965; C.A., **64**, 1966, 5270, 9275.
19. FUKUDA YUTAKA şi SONE KOZO, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 7, 1970, p. 2282
20. MATSUMOTO NAOHIDE, KIMOTO KAZUHIRO, NISHIDA, KAZUHISA, OHYOSHI AKIRA şi MAEDA YONEZO, Chem. Lett., nr. 4, 1984, p. 479; C.A., **100**, nr. 24, 1984, 202433.
21. MATSUMOTO NAOHIDE, OHTA STOICHI, YOSHIMURA CHIKAKO, OHYOSHI AKIRA, KOHATA SUSUMU, OKAWA, HISACHI, şi MAEDA YONEZO, J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 12, 1985, p. 2575; C.A. **104**, nr. 26, 1986, 236026.
22. MILLER, F. A. şi WHITE, W. B., Spectrochim. Acta, **9**, 1957, p. 98.
23. KATSURAI, T., Kolloid. Z., **170**, 1960, p. 57.
24. NAKADA SHOJI, YAMADA MUTSUO, ITO TASUKU şi FUJIMOTO MASATOSHI, Chem. Lett, nr. 10, 1977, p. 1243; C.A. **88**, nr. 14, 1978.
25. LEBL, MIROSLAV şi DVORAKOVA, HELENA, Czech 151267 (Cl.CO9d), 15 DEC. 1973; C.A. **81**, nr. 8, 1974, 394357.

Intrat în redacţie: 30.IV.1987

RODICA CĂPROIU
VIORICA TAMAȘ

Separarea și dozarea romerganului, diazepamului, papaverinei și paracetamolului în amestec

C.Z.: 615.78:543.544

Lucrarea prezintă studiile efectuate pentru separarea cromatografică (CSS) și dozarea componentelor individuale dintr-un amestec complex format din: romergan, diazepam, papaverină și paracetamol, alături de alte substanțe chimice folosite ca excipienți pentru condiționarea acestuia sub formă de comprimate. S-au elaborat două sisteme de developanți pentru același strat de adsorbant, în care toate componentele au viteze de migrare diferite, dînd spoturi cu valori R_f bine delimitate, ceea ce permite identificarea și dozarea lor în continuare prin densitometrie. Rezultatele obținute pentru două dintre principiile active (papaverină și paracetamol) au putut fi comparate cu date obținute prin metoda spectrofotometrică în UV și VIS.

The paper presents the studies done for the chromatographic separation (CSS) and the dosage of individual components of a complex mixture made of: romergan, diazepam, papaverine and paracetamole, together with other substances used as an excipient for tablet forming. The developer systems were used for the same adsorbent where all the components have different migration rates, giving well delimited R_f values, permitting their identification and dosage by densitometry. The results obtained for two of the active principles (papaverine and paracetamole) could be compared to data obtained by UV and VIS spectrophotometry.

В статье описаны работы по хроматографическому разделению и дозировке индивидуальных компонентов в сложной смеси, состоящей из ромергана, диазепама, папаверина и парацетамола, наряду с другими химическими веществами, использующимися как эксципиенты для ее кондиционирования в виде таблеток. Было разработано две системы проявителей для одного и того же слоя адсорбанта, в которых все компоненты имеют различные скорости миграции, что приводит к появлению пиков с отчетливыми значениями R_f, позволяя их дальнейшую идентификацию и дозировку денситометрическим путем. Полученные для двух активных видов (папаверин и парацетамол) результаты сопоставлялись с полученными спектрофотометрическим в УФ и ВИД методом.

Se prezintă contribuția adusă pentru separarea, identificarea și dozarea principiilor active dintr-un medicament nou cu acțiune antalgică.

În literatura de specialitate nu sînt menționate metode fizice sau chimice pentru separarea unui amestec similar cu componente terapeutic active: romergan, diazepam, papaverină și paracetamol, ci doar pentru determinarea separată a acestora.

Pentru dozarea romerganului se cunosc numeroase metode, de exemplu: colorimetrice [1—6], metode de separare cromatografică pe coloană, din diferite formule galenice [7], separare prin cromatografie pe strat subțire [8] etc. De asemenea, pentru determinarea papaverinei sînt citate metode de separare a acesteia, alături de alcaloizi cu structură asemănătoare, precum și metode de dozare din forme condiționate. Aceste metode se referă în principal la produse condiționate, în care nu apar interferențe din partea celorlalte componente, și se grupează în metode colorimetrice care folosesc diferiți reactivi de culoare [9—13], metode amperometrice [14, 15], metode spectrofotometrice de absorbție în UV în diferiți solvenți organici [16].

Pentru determinarea diazepamului se cunosc numeroase metode, dintre care se citează: polarografice [17], colorimetrice [18] sau separare prin cromatografie pe strat subțire [19].

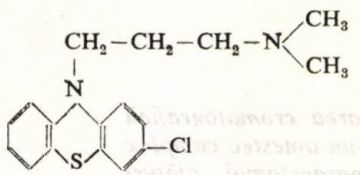
Pentru dozarea paracetamolului se menționează în literatura de specialitate o serie de metode care se bazează pe cuplarea *p*-aminofenolului rezultat în urma hidrolizei acide cu diverși reactivi de culoare [20—25], metode fluorimetrice [26], metode volumetrice [27], gravimetrice [28], polarografice [29].

Avîndu-se în vedere cantitățile mici în care se găsesc două din cele patru componente în formula

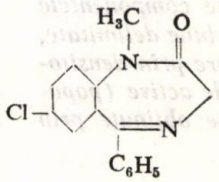
Chim. RODICA CĂPROIU și dr. chim. VIORICA TAMAȘ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București.

de condiționare, cercetările efectuate, s-au orientat îndeosebi către metode de separare prin cromatografie. Astfel, s-a efectuat un studiu de separare prin cromatografie pe strat subțire urmată de estimarea cantitativă a celor patru principii active prin densitometrie. De asemenea, pentru papaverină și paracetamol s-au elaborat metode de determinare prin spectrofotometrie de absorbție în UV și VIS.

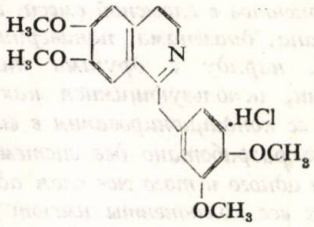
Formulele de structură ale substanțelor studiate sînt următoarele:



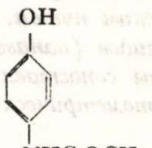
Romergan (*a*) (-10/2-(dimetilamino)propil/fenotiazină clorhidrat)



Diazepam (b) (7-clor-2,3-dihidro-1-metil-fenil-1H-1,4-benzodiazepin-2-onă)



Papaverină (*c*) (6,7-dimetoxi-1-veratrilizochinolină clorhidrat)



Paracetamol (*d*) (*p*-hidroxiacetanilidă).

Partea experimentală

Pentru separarea cromatografică a componentelor active din amestec s-au folosit plăci cromatografice cu adsorbant Silicagel GF_{254} – (Merck). Developarea s-a efectuat în două amestecuri de solvenți, unul bazic, altul acid:

1) ciclohexan—acetonă—dietilamină (80:10:10);
2) benzen—acid acetic—apă (10:10:1).

Solvenții utilizați au fost de puritate analitică, iar plăcile cu Silicagel au fost activate 30 min la 110°C.

Din proba de analizat se cîntăresc 0,4000 g pulbere de comprimate, care se dizolvă prin încălzire ușoară în 10 ml alcool etilic. După filtrare, se pipetează pe placa cromatografică 20 µl soluție, iar din soluțiile-etalon 20 µl romergan (14 µg), 20 µl diazepam (5 µg), 20 µl papaverină (100 µg), 20 µl paracetamol (300 µg).

După separarea cromatografică a componentelor în cele două sisteme, acestea au fost identificate și delimitate prin fluorescență la $\lambda = 254$ nm.

Estimarea cantitativă prin densitometrie s-a făcut folosind sistemul 1) de solvenți, măsurînd reflexia la un densitometru PMQ-3 Zeiss Opton, cuplat cu un înregistrator tip Servogor 311. Din datele de literatură [30] s-au selectat lungimile de undă caracteristice în UV pentru fiecare component și s-au înregistrat ariile fiecărei componentă în parte, comparativ cu substanțele-etalon. Înregistrările s-au efectuat pentru romergan la $\lambda = 252$ nm, diazepam la $\lambda = 248$ nm, papaverină la $\lambda = 282$ nm, paracetamol la $\lambda = 249$ nm. Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII PRIN DENSITOMETRIE A CELOR 4 COMPONENTE DINTR-O NOUĂ FORMULĂ GALENICĂ

Component	Conținut teoretic, g/comprimat	Găsit, g/comprimat	Eroare, %
Romergan	0,0070	0,00682	−2,57
Diazepam	0,0025	0,00242	−3,2
Papaverină	0,0500	0,04800	−4
Paracetamol	0,1500	0,15300	−2

($n = 3$)

Dozarea directă a papaverinei clorhidrat:

Soluție-etalon de papaverină clorhidrat: 0,025 g substanță-etalon se trec cantitativ la balon cotat de 25 ml, cu alcool etilic. 3 ml din această soluție se diluează la 100 ml cu alcool etilic.

Din proba de analizat se cîntăresc 0,2000 g pulbere de comprimate, care se dizolvă în balon cotat de 25 ml cu alcool etilic. 3 ml soluție filtrată se diluează la 100 ml cu alcool etilic.

Se citesc absorbanțele soluției-etalon și probă la un spectrofotometru SP-1800 PYE UNICAM la $\lambda = 327$ nm, în cuva de 1 cm. Din raportul absorbanțelor se calculează concentrația de papaverină clorhidrat pe comprimat.

Dozarea directă a paracetamolului

Reactivi:

— Soluție apoasă 4% carbonat de sodiu anhidru.
— Reactiv Folin-Ciocîlteu Merck 1:3.
— Soluție-etalon paracetamol: 0,15 g substanță-etalon se dizolvă la 25 ml cu apă distilată; 1 ml din această soluție se diluează la 100 ml cu apă distilată.

Din proba de analizat se cîntăresc 0,400 g pulbere de comprimate care se aduc la 25 ml cu apă distilată. 1 ml soluție filtrată se diluează la 100 ml cu apă distilată.

În două baloane cotate de 10 ml se pipetează 2 ml soluție de probă diluată, respectiv 2 ml soluție-etalon diluată. Se adaugă cîte 0,15 ml reactiv Folin—Ciocîlteu și 1,5 ml soluție 4% carbonat de sodiu anhidru și se completează la semn cu apă. Se lasă la întuneric 60 min și se citesc absorbanțele soluțiilor la 620 nm,

în cuva de 1 cm, față de un martor preparat în aceleași condiții fără substanță. Se calculează conținutul în paracetamol pe comprimat din raportul absorbanțelor.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale înscrise în figura 1 ar putea fi explicate astfel: în sistemul de solvenți 1) componentele amestecului migrează cu valori R_f cres-

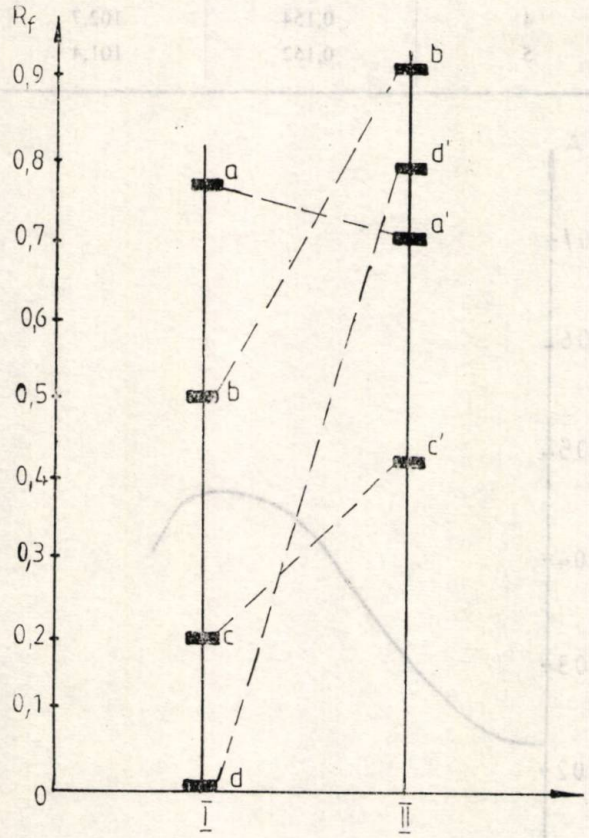


Fig. 1. Reprezentarea schematică a separării cromatografice a celor 4 componente în amestec.
I—ciclohexan acetona dietilamina (80: 10: 10)
II—benzen acid acetic apa (10: 10:1)
a.a' = romergan
b·b' = diazepam
c.c' = papaverina HCl
d.d' = paracetamol

cînde $a > b > c > d$, în funcție de tăria interacțiunilor dintre componentele din amestec și faza staționară, respectiv developant. Astfel, romerganul solubil în dietilamină și acetonă este desorbit de pe silicagel ușor, migrînd cu viteză mare ($R_r = 0{,}76$); urmează apoi diazepamul, care, deși foarte solubil în acetonă, interacționează puternic cu adsorbantul și corespunde unei valori $R_f = 0{,}5$, apoi papaverina, care este, de asemenea, solubilă în acetonă, dar interacționează mai puternic cu adsorbantul ($R_f = 0{,}2$), iar paracetamolul, deși solubil în acetonă, interacționează numai cu silicagelul, rămînînd pe linia de start. Interacțiunea puternică a paracetamolului (*d*) s-ar putea explica prin legarea de silicagel cu gruparea —OH prin legătură de hidrogen sau disociat ca ion fenoxi. Adsorbția prin gruparea —NH, datorită legăturilor de hidrogen pe care le formează cu grupele hidroxil de pe suprafața silicagelului [31], potențează și ea legătura ($R_f = 0$). În același timp, molecula se poate adsorbi plan pe suprafața silicagelului cu întreaga suprafață a ciclului benzenic.

Papaverina (*c*) cu structura moleculară indicată are trei nuclee aromatice, primele două rigide, iar al treilea putîndu-se roti în așa fel încît să ocupe o poziție coplanară în adsorbție, molecula reacționînd destul de puternic cu silicagelul astfel încît valoarea R_f este relativ mică ($R_f = 0{,}2$).

Diazepamul (*b*), datorită prezenței în moleculă a heteroatomilor de azot, interacționează puternic cu suprafața adsorbantului, datorită bazicității electronilor neparticipanți. De asemenea, poate fi adsorbit slab pe suprafață și prin intermediul nucleului aromatic și mai puternic, al atomului de clor. Cu toate acestea, migrează la un $R_f = 0{,}5$, ca și cum echilibrul interacțiunilor dintre cele două faze ar fi aproape egal.

Romerganul (*a*), datorită bazicității catenei laterale, este vehiculat cu viteză mai mare cu o valoare R_f relativ mare ($R_f = 0{,}76$).

Această comportare demonstrează o interacțiune mai slabă a nucleului fenotiazinic cu silicagelul spre deosebire de comportarea acestuia în solvenți neutri, cînd este adsorbit puternic pe suprafață.

S-a considerat că ar prezenta interes în separarea cromatografică deplasarea de pe linia de start a paracetamolului, deoarece la start pot rămîne unele impurități dintre substanțele adjuvante care intră în compoziția comprimatelor.

Luîndu-se în considerație aceste aspecte, s-a folosit un developant cu caracter acid (sistemul 2). Așa cum reiese din figura 1, în acest sistem ordinea valorilor R_f este: $b > d > a > c$. Deci, paracetamolul se deplasează de la start la o valoare $R_f = 0{,}75$, eliminînd ipoteza interferențelor din partea adjuvanților și asigurînd posibilitatea determinării corecte prin densitometrie.

Atît în sistemul 1), cît și în sistemul 2), cele patru componente aflate în amestec se separă net, cu spoturi bine delimitate, izoterme, de adsorbție aproape liniare, astfel încît se poate face cu precizie estimarea cantitativă prin densitometrie.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele medii obținute pentru cele patru componente determinate.

Rezultatele obținute prin această metodă au fost comparate pentru cele două componente aflate în concentrație mai mare (paracetamol și papaverină) cu metode spectrofotometrice de absorbție în UV și VIS.

Papaverina clorhidrat prezintă în solvenți polari (apă, alcool etilic) un spectru de absorbție caracteristic, cu maxime situate la $\lambda = 282$, 309 și, respectiv 326 nm (fig. 2). Determinările din amestecul menționat s-au efectuat la lungimea de undă de 326 nm, lungime de undă în care celelalte componente nu absorb. S-a studiat spectrul electronic în domeniul de concentrații pentru care legea Lambert Beer este respectată, și anume 5—60 μg papaverină. HCl/ml.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute constatîndu-se că acestea sînt comparabile cu cele obținute prin densitometrie.

Determinarea spectrofotometrică a paracetamolului în soluție apoasă în domeniul vizibil cu reactivul

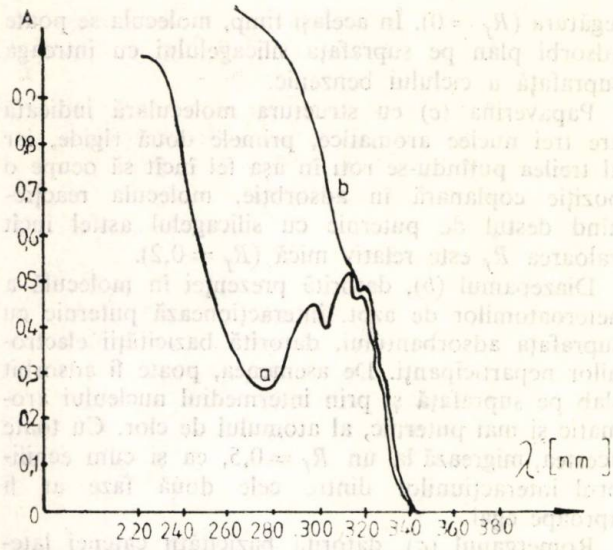


Fig. 2. Spectrul de absorbţie în UV pentru papaverină. HCl: *a*) etalon; *b*) amestec.

Folin—Ciocîlteu poate fi citată ca o nouă metodă de dozare a acestuia. Ca urmare a procesului de complexare ce are loc la gruparea —OH fenolic, complexul colorat se deplasează batocrom la $\lambda =$ = 620 nm. Rezultatele obţinute au fost raportate la o

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII PAPAVERINEI CLORHIDRAT DIN COMPRIMATE PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBŢIE ÎN U.V (CONŢINUT TEORETIC g/COMPRIMAT = 0,05)

Nr. determinării	Găsit, g/comprimat	Găsit, %
1	0,0505	101,0
2	0,0510	102,0
3	0,0494	98,8
4	0,0502	100,4
5	0,0510	102,0

curbă de etalonare stabilită cu o soluţie de paracetamol, substanţă de referinţă cu concentraţia de 6 μg/ml. Legea Lambert—Beer se verifică pe un domeniu de concentraţii de 2,5—75 μg paracetamol/ml. Pentru a stabili absorbţia maximă a complexului format s-a urmărit variaţia absorbanţei în funcţie de lungimea de undă (fig. 3). Absorbţia maximă este la $\lambda = 620$ nm şi se menţine constantă timp de 4 h, atingînd valoarea maximă după 45 min. Prin această metodă s-a verificat şi influenţa celorlalte componente din amestec, prin prepararea unor serii de soluţii sintetice de concentraţii indicate în formula galenică. S-a stabilit astfel că în domeniul de concentraţii pentru care legea Lambert-Beer se verifică, celelalte componente nu interferă. Rezultatele obţinute (tabelul 3) au fost comparabile cu cele obţinute prin densitometrie, iar metoda propusă este rapidă şi reproductibilă.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII PARACETAMOLULUI PRIN SPECTROMETRIE ÎN VIS (CONŢINUT TEORETIC g/COMPR. = 0,150)

Nr. determinării	Găsit, g/comprimat	Găsit, %
1	0,152	104,0
2	0,151	100,7
3	0,158	105,3
4	0,154	102,7
5	0,152	101,4

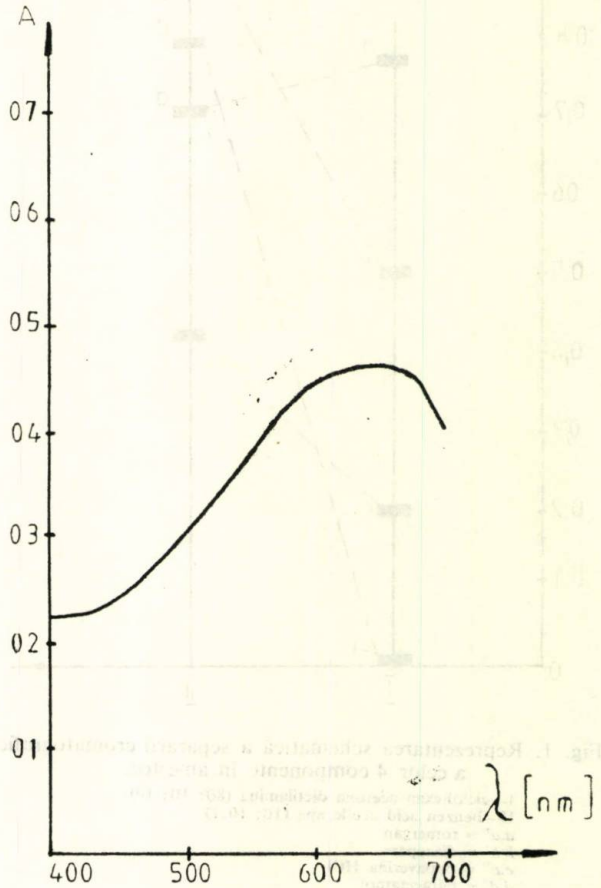


Fig. 3. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă a complexului paracetamol-reactiv Folin—Ciocîlteu.

Concluzii

Studiile efectuate au urmărit stabilirea unei metode de separare, identificare şi dozare a patru componente terapeutic active din medicamentul studiat. S-a stabilit o metodă rapidă şi exactă pentru separare prin cromatografie pe strat subţire, urmată de estimarea cantitativă prin densitometrie.

S-a stabilit o metodă de absorbţie în VIS pentru dozarea paracetamolului, metodă care poate fi aplicată şi pentru alte produse farmaceutice. Rezultatele obţinute prin cromatografie pe strat subţire şi densitometrie au fost comparate pentru paracetamol şi papaverină cu rezultatele obţinute prin metoda spectrofotometrică de absorbţie în UV şi VIS.

Bibliografie

1. FASSOUL, CL. J-Pharm. Belg., 5, 1950, p. 202.
2. DUBOST, P. Ann. Pharm. Franc., 7, 1949, p. 139.
3. FASSOUL, CL. J-Pharm. Belg., 7, 1952, p. 308.
4. CALO, A., MARIANI, A. şi MARELLI, M. Pharm. Acta Helv., 33, 1958, p. 126.
5. SPACU, P., ANTONESCU, E. şi GHEORGHIU, C., Rev. Roum. Chim., 4, 1959, p. 243.
6. POZAINOWSKA, L., TARASIEWIEZ, H., şi TARASIEWIEZ, M. Farmacya Pol. 26, 1970, p. 309.
7. SPERLING, A. R. J. Pharm. Sci., 56, 1967, p. 98.
8. CONSTANTINESCU, T, ENACHE, ST, Ann. Pharm. Franc., 28, 1970, p. 123.
9. KOVADIEK, T. Apt. Delo, 4, 1955, p. 37.
10. TATT, L. K. şi FARMILO, CH. Nature, 180, 1957, p. 1288.
11. WACHSMUTH, H. şi CORNELIS, K. J-Pharm. Belg, 11, 1956, p. 86.
12. SAKURAI, H., şi UMEDA, M. J. Pharm. Soc. Japan, 81, 1961, p. 160.
13. MAIOROVICI, C. şi COJOCARU, Z. Rev. Roum. Chim., 11, 1960, p. 411.
14. GOLDBAUM, L. R. şi KAZYAK, L. Anal. Chem. 28, 1956, p. 1289.
15. KALVODAK, L. şi ZYKA, J. Pharmazie, 7, 1952, p. 535.
16. GRIFFITH, L. J. Pharm. Pharmacol, 5, 1953, p. 615.
17. AF DE SILVA, J. J. Pharm. Sci., 55, 1966, p. 692.
18. RUTHERFORD, D. M. J. Chromat., 137, 1977, p. 439.
19. MARPLE, L. şi FRITZ, Z. J. Pharmacol., 149, 1965, p. 423.
20. VISHWASRAO, D. R. Indian J. Pharm., 35, 1962, p. 172.
21. D'SANZA, A. A. şi SCHENOY, K. G. Can. J. Pharm. Sci., 3, 1968, p. 90.
22. TETSUO, I., MASAYOSHI, T. SHU — CHI, L. şi TOYOZO, I. J. Hyg. Chem. A.A. 31, 1E 29, 1976.
23. VAUGHAN, J. B. J. Pharm. Sci, 58, 1968, p. 469.
24. KOS, J. Farm. Glas., 22, 1966, p. 51 (AA. 14, 3529, 1967)
25. WELCH, R. M. şi CONNEY, A. H. Clin. Chem. 11, 1965, p. 1004.
26. TSUNETOSCHI, K. KAGI, K. TOSHILI, I. Jap. Anal., 20, 1971, p. 801.
27. KALINOROSKA, Z. E. şi HASZTAR, H. Pharm. Pol., 21, 1965, p. 570.
28. BETKE, W. şi KAHNE, H. Pharm. Zentralh, 104, 1965, p. 630.
29. BROCKETT, G. Pharmazie 20, 1965, p. 136.
30. CLARK, E. G. „Isolation and Identification of drugs". London Pharmaceutical Press. 1971, p. 464.
31. PELLONI-TAMAŞ, V. şi JOHAN, F. „Cromatografie în strat subţire" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971, p. 80.

Intrat în redacţie: 12.II.1987

recenzii

V. PĂRĂUŞANU, G. POP, G. MUSCA şi M. COROBEA. „Economia hidrocarburilor", 2, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987, 358 pag.

Apărut după şapte ani de la editarea volumului 1, autori V. Părăuşanu, M. Corobea şi G. Musca, cel de-al doilea volum umple golul resimţit în acest interval de timp.

Lucrarea abordează unele capitole de mare importanţă pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice şi petrochimice, prin descrierea de noi tehnologii, neconvenţionale, de valorificare a unor materii prime şi rezerve de energii primare existente. Volumul este structurat în patru mari capitole.

În primul capitol, „Perspective în conservarea şi substituţia resurselor de energii primare", sînt abordate unele aspecte generale legate de rolul ştiinţei şi tehnologiei în dezvoltarea economiei mondiale, de posibilităţile de substituţie a ţiţeiului în consumul mondial de energie, de extinderea bazei de materii prime primare pentru industria chimică ca obiectiv prioritar în politica de asigurare a autonomiei energetice şi perspectivele pentru dezvoltarea industriei chimice şi petrochimice prin o mai judicioasă utilizare a energiilor primare şi de valorificare superioară a materiilor prime. În cel de-al doilea capitol, sînt prezentate direcţiile de dezvoltare a cercetării în domeniul sintezei unor catalizatori cu activităţi şi cu selectivităţi superioare. După o scurtă introducere în domeniul catalizei şi catalizatorilor, se prezintă evoluţia şi ultimele perfecţionări aduse catalizatorilor pe bază de oxizi şi sulfuri ale metalelor tranziţionale, catalizatorilor metalici, catalizatorilor omogeni, care în ultimul timp se impun tot mai mult. Catalizatorilor pe bază de zeoliţi li se acordă, în cadrul acestui capitol, o importanţă deosebită. Se dau date în legătură cu selectivitatea de formă în cataliza pe zeoliţi, noţiune introdusă pentru prima oară în anul 1960 de Weisz şi Frilette, a cărei importanţă a fost recunoscută odată cu studiile legate de reacţiile pe zeoliţii ZSM. Heterogenizarea catalizei omogene prin utilizarea zeoliţilor este interesantă, deoarece combină avantajele catalizei omogene cu a catalizei heterogene. De asemenea s-au obţinut catalizatori bifuncţionali pe bază de metale depuse pe zeoliţi. Un spaţiu amplu din acest capitol este cunsacrat catalizatorilor pe bază de enzime, care vor juca un mare rol în sinteza chimică.

Tehnologiile neconvenţionale de fabricare a principalilor intermediari petrochimici constituie subiectul celui de-al treilea capitol. Se trec în revistă tehnologiile de fabricare industrială a hidrogenului ca: procesele de conversie cu vapori de apă a produşilor naturali cu conţinut de carbon, procesele de oxidare parţială a compuşilor cu carbon, care în cazul produşilor solizi sau lichizi poartă numele de gazeificare şi procesele de descompunere electrochimică a apei. Dintre procedeele neconvenţionale de obţinere a hidrogenului apărute în ultimii ani, sînt menţionate procedeele termochimice, fotocatalitice, şi biochimice de descompunere a apei. Tot aici sînt dicutate metodele de stocare a hidrogenului sub formă de gaz, sub formă lichidă, sub formă de hidruri metalice şi prin încapsulare zeolitică.

Tehnologiile pentru fabricarea gazului de sinteză formează tema celui de-al doilea subcapitol, unde, după o introducere în termodinamică, mecanismul şi cinetica reacţiilor de gazeificare a cărbunilor, sînt descrise cele mai importante procese de gazeificare a cărbunilor. În cel de-al treilea subcapitol, mai extins, se descriu tehnologiile pentru fabricarea ţiţeiului sintetic din surse neconvenţionale prin procese de lichefiere a cărbunilor. Tot aici, sînt enumerate procedeele de obţinere convenţională a olefinelor C_2—C_5 din hidrocarburi C_2^+ ca piroliza cu abur sau prin procedee neconvenţionale. Obţinerea olefinelor din materii prime neconvenţionale cum ar fi conversia catalitică a metanolului cu catalizator zeolitic ZSM — 5 ocupă un mare spaţiu din acest subcapitol, explicat şi prin faptul că procedeul a fost deja aplicat industrial. În continuare, sînt prezentate date în legătură cu obţinerea olefinelor prin conversia gazului de sinteză sau conversia directă a gazelor naturale şi a fabricării hidrocarburilor aromatice şi a fracţiunilor C_6—C_{10} din benzina de distilare atmosferică, din fracţiunile lichide de la piroliza hidrocarburilor, din produsele lichide de cocserie, prin conversia catalitică a metanolului, prin hidrogenarea selectivă a oxidului de carbon cît şi prin transformarea catalitică a olefinelor.

Ultimul capitol, al patrulea, are ca obiect filierele de sinteză şi valorificare a principalilor intermediari neconvenţionali, care utilizează ca materii prime de substituţie fracţiunile de ţiţei, gazele naturale, cărbunii, biomasa, metanolul şi etanolul. Din aceşti substituienţi se pot obţine, practic, toate produsele chimice care se fabrică în prezent din produse petroliere. Se descrie pe larg conversia gazului de sinteză la hidrocarburi prin reacţia Fischer — Tropsch, de utilizare a metanolului ca materie primă la fabricarea unor produse chimice ca anhidridă acetică, acetat de vinil, metacrilat de metil şi alcooli superiori. Etanolul, ca sursă de materie primă pentru industria chimică şi petrochimică, principalele tehnologii de fabricare prin sinteză şi fermentaţie şi filierele de valorificare în industrie şi drept carbonat de substituţie, formează un subiect aparte.

Lucrarea se încheie cu o postfaţă în care se fac unele consideraţii cu privire la restructurarea economiei hidrocarburilor în viitor, în care se va modifica ponderea materiilor prime pentru obţinerea acestora.

Fiecare capitol se încheie cu o bogată bibliografie adusă la zi. Lucrarea se adresează în primul rînd specialiştilor din domeniul petrochimiei şi chimiei organice, dar poate fi utilă şi altor categorii de chimişti prin noutăţi şi concluzii.

C. A. COCIAŞU

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1988

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C. — Administraţia: Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 — 29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sectorul export-import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Romanian SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

A GUARANTEE OF QUALITY AND BEAUTY!

MELANA® — acrylic fibres, produced on the basis of an original Romanian technology, with exceptional properties in a large variety of assortments.

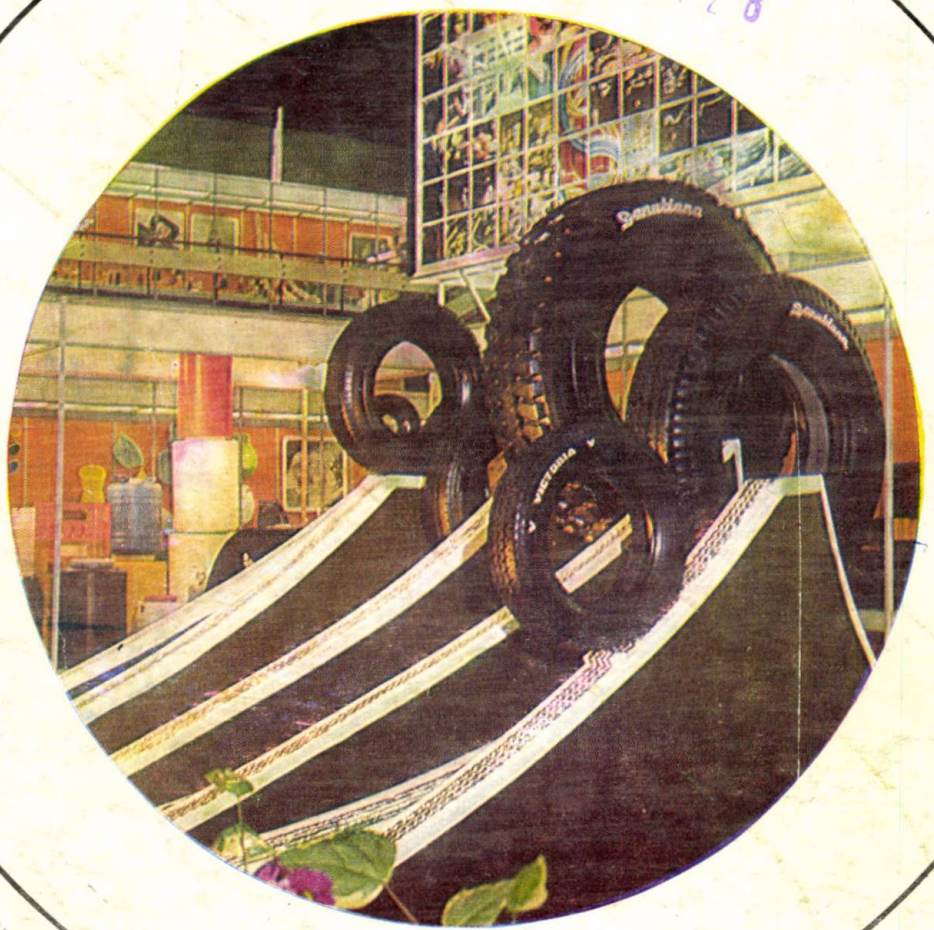
RELON® — polyamidic fibres and yarns with superior properties; friction and wear resistance, stability with light and diluted acids, good textile processability.

TEROM® — polyesteric fibres and yarns — the ideal substitutes of the natural fibres such as silk, wool, cotton.

DUNATEX PP® — polypropylene fibres with small density, adequate for use in mixtures with other types of fibres in order to obtain decorative articles.

A TYRE IN NEED IS A ROMANIAN TYRE INDEED!

1988 APR 28



ROMANIAN TYRES

DANUBIANA EXPORTS:

— tyres making use of nylon cord in a large range of dimensions and shape variants;
— tyres with an enhanced running life and pay load;
— tyres highly resistant at high speed.

For further information and offers, apply to the DANUBIANA Foreign Trade Company.

DANUBIANA
Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Phone: 156051; 156052
Te'ex: 11184